

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANTES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

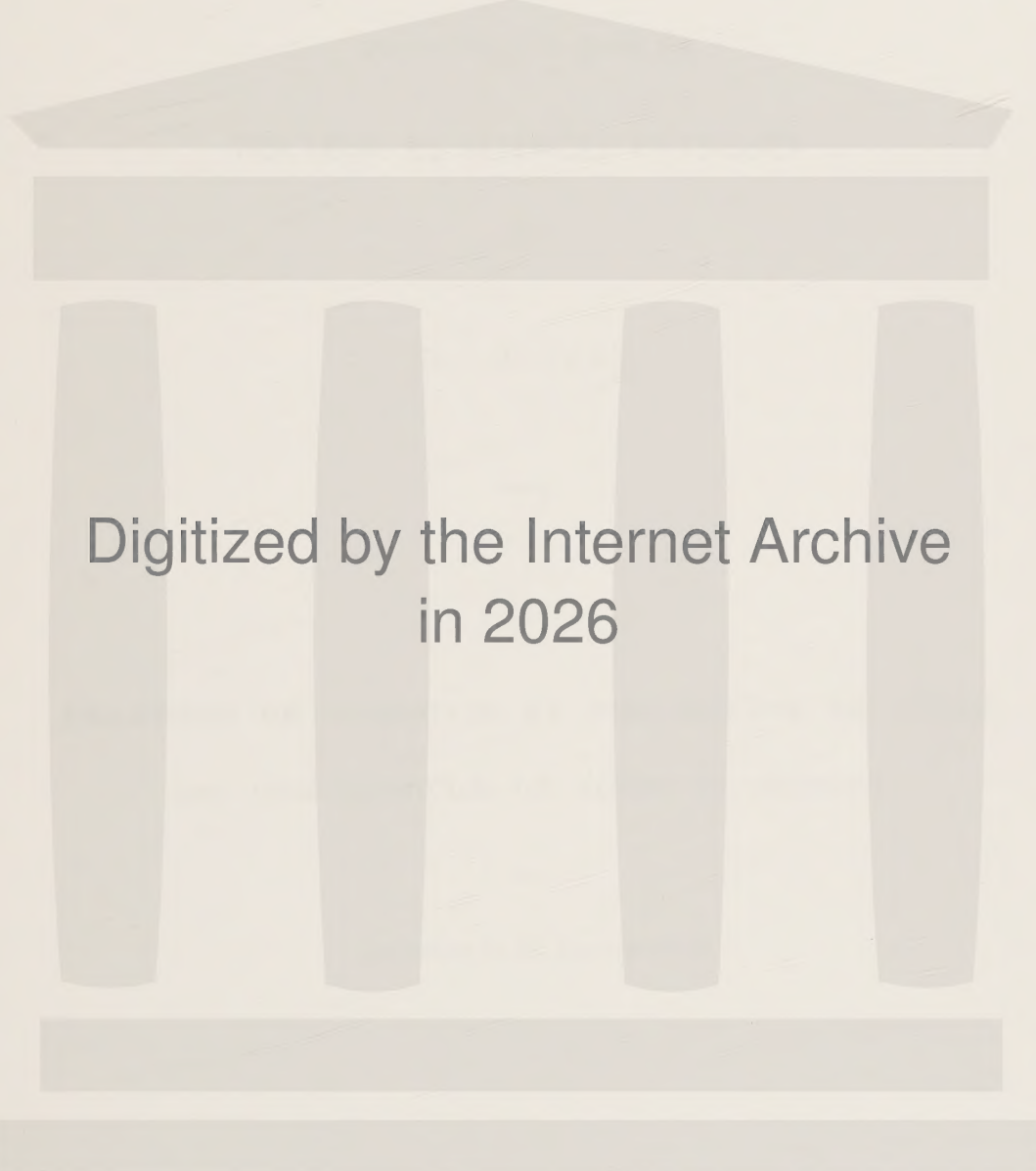
par

Guy DUGUAY

REACTIONS DE FORMATION ET D'OUVERTURE DE CYCLE
DES IONS DITHIOLE-1,2 YLIUM ET DERIVES

Soutenue le 31 Janvier 1970

MM. N. LOZAC'H	}	Présidents
H. QUINIOU		
B. WOJTKOWIAK	}	Examineurs
G. MARTIN		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555016_0030

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANTES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy DUGUAY

—

REACTIONS DE FORMATION ET D'OUVERTURE DE CYCLE

DES IONS DITHIOLE-1,2 YLIUM ET DERIVES

—

Soutenue le 31 Janvier 1970

MM. N. LOZAC'H	}	Présidents
H. QUINIOU		
B. WOJTKOWIAK	}	Examineurs
G. MARTIN		



A Monsieur le Professeur H. QUINIOU

A ma femme

A mes enfants

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de NANTES, sous la direction de Monsieur le Professeur H. QUINIOU. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches et pour la bienveillance avec laquelle il m'a toujours conseillé.

Je prie Monsieur le Professeur N. LOZAC'H, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de CAEN, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour avoir bien voulu présider le Jury de cette thèse. Je le remercie particulièrement pour les conseils dont il m'a fait bénéficier lors de la rédaction des mémoires publiés.

J'exprime mes remerciements à Messieurs les Professeurs B. WOJTKOWIAK et G. J. MARTIN qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur A. THUILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de CAEN, et à Madame M. MARTIN, Maître de Recherche à la Faculté des Sciences de NANTES : nous devons à leur amabilité l'enregistrement des spectres de RMN.

Qu'il me soit permis de mentionner ici les chercheurs et le personnel du Laboratoire pour leur amicale collaboration.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I :	
Saponification d'esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques	5
1 - Structure des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétiques	6
2 - Saponification totale des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques	7
Partie expérimentale	12
CHAPITRE II :	
Aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1	16
1 - Réactions conduisant aux aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1	16
2 - Structure des aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1	22
Partie expérimentale	28
CHAPITRE III :	
Arylamino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1	44
1 - Introduction	44
2 - Réactions d'arylamines avec les perchlo- rates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium	46
3 - Action du pentasulfure de phosphore sur les amino-3 diaryl-1,3 propène-2 ones-1	49
4 - Structure des amino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1 à partir des spectres de RMN	51
5 - Essais d'oxydation des amino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1	54
Partie expérimentale	56

CHAPITRE IV :

Première partie : Perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium	76
1 - Dithioacides β -cétoniques et dérivés alkylés	76
2 - Perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium	79
Seconde partie : Perchlorates de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3 et dithiole-1,2 imines-3	82
Partie expérimentale	85

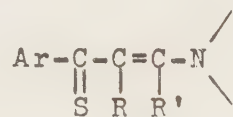
CHAPITRE V :

Condensation du sulfure de carbone sur la pyrrolidinone-2 : dérivés sulfurés et azotés	100
1 - Condensation du sulfure de carbone sur la pyrrolidinone-2 et son dérivé N-benzoylé	101
2 - Action du pentasulfure de phosphore et de l'acide perchlorique sur le [bis(méthylthio) méthylène]-3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1 de méthyle et sur la benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone-2	102
3 - Action des arylamines sur le perchlorate de diméthylthio-2,5 trithia-1,6,6a ^{IV} azonia-2a dihydro-3,4 cyclopenta [c,d] pentalène et sur le perchlorate de benzoyl-6 méthylthio-3 dihydro-4,5 dithiolo-1,2 [3,4-b] pyrrolium	104
4 - Réactions diverses	109
Partie expérimentale	111

BIBLIOGRAPHIE	15, 42, 74, 99, 122
CONCLUSION	123
METHODES DE MESURE	129
INDEX	130

INTRODUCTION

Les trois premiers chapitres de ce travail font partie d'une étude générale des méthodes de synthèse et des propriétés des vinylogues de thioamides 1 :



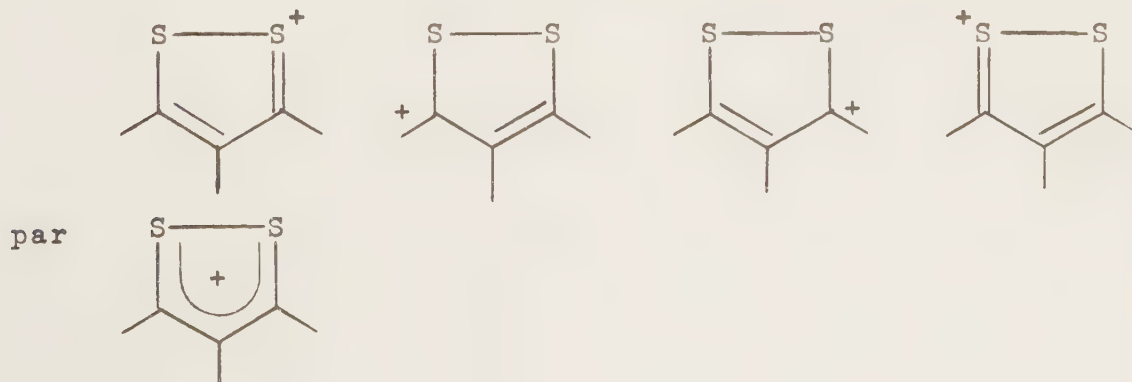
1

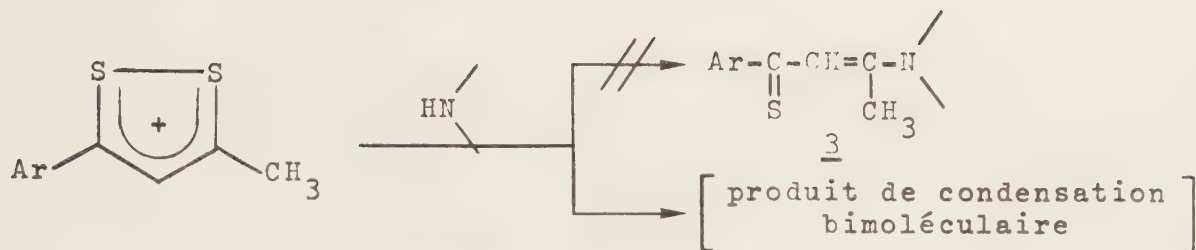
Les vinylogues non substitués 2 avaient été obtenus au laboratoire, dans un premier temps, par réaction d'amines avec les sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium :



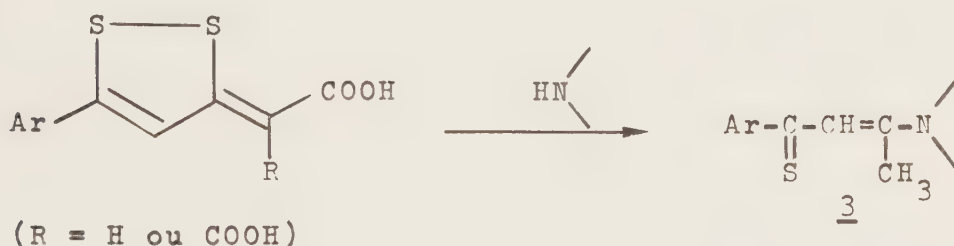
Nos premiers essais visaient à étendre cette préparation aux homologues supérieurs 3. Nous n'avons pas obtenu le résultat escompté, les sels d'aryl-3 méthyl-5 dithiole-1,2 ylium donnant lieu à une réaction rapide d'autocondensation bimoléculaire :

(*) Nous représenterons l'ensemble des formes canoniques :

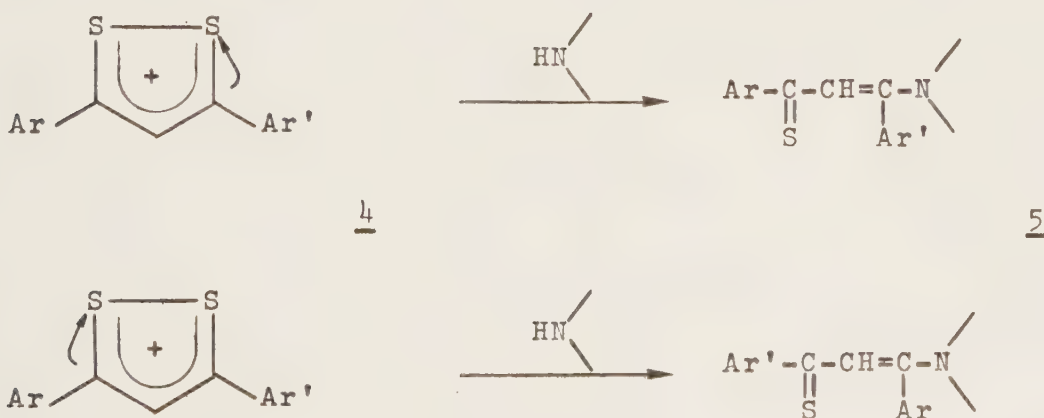




En poursuivant nos recherches sur les ouvertures de cycles dithioliques, les aminobutènethiones 3 ont finalement été obtenues par addition d'amines sur les acides (aryl-5 dithiole-1,2-ylidène-3) maloniques :

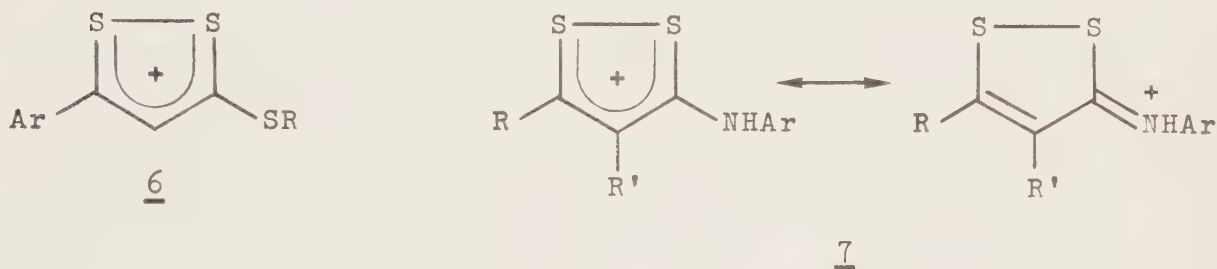


La synthèse des vinylogues de thioamides 5 comportant un substituant arylé en position 3 a été abordée ensuite et s'est heurtée à quelques difficultés avec des substituants Ar et Ar' différents, l'ouverture de cycle pouvant intervenir au niveau des carbones 3 ou 5 :



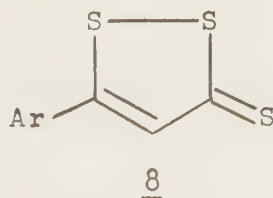
La préparation des sels 4 utilisés ci-dessus était décrite à partir de β -dicétones et de persulfure d'hydrogène H_2S_2 . L'usage de ce dernier réactif avait des inconvénients notables : difficulté de préparation et de purification, instabilité ... Par action conjuguée de pentasulfure de phosphore et d'acide perchlorique sur les β -dicétones, nous avons substitué à la préparation précédente une méthode de synthèse simple et rapide des sels de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium 4 sous forme de perchlorates.

Nous avons ensuite étendu la méthode de préparation mise au point ci-dessus aux sels du type 6 et 7 :



à partir de $\text{Ar-CO-CH}_2\text{-CS}_2\text{R}$ (ou $\text{Ar-CO-CH}=\text{C}(\text{SR})_2$) et R-CO-CHR'-CONHAr

respectivement. Les premiers résultats acquis dans ce domaine avaient été développés dans le diplôme d'études supérieures de J. P. BITON (Nantes, 1968) que nous avons en partie dirigé. Ici nous avons approfondi cette étude en montrant en particulier pourquoi, à partir de $\text{Ar-CO-CH}_2\text{-CS}_2\text{R}$, les auteurs avaient antérieurement isolé des aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 8 et non les sels 6 que l'on vient de mentionner :



Enfin, comme contribution à l'étude de la condensation du sulfure de carbone sur les lactames, entreprise par ailleurs au laboratoire, nous avons mis à profit certains résultats acquis précédemment pour cycliser et transformer en sels les dérivés de condensation du sulfure de carbone sur la pyrrolidinone-2.

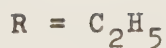
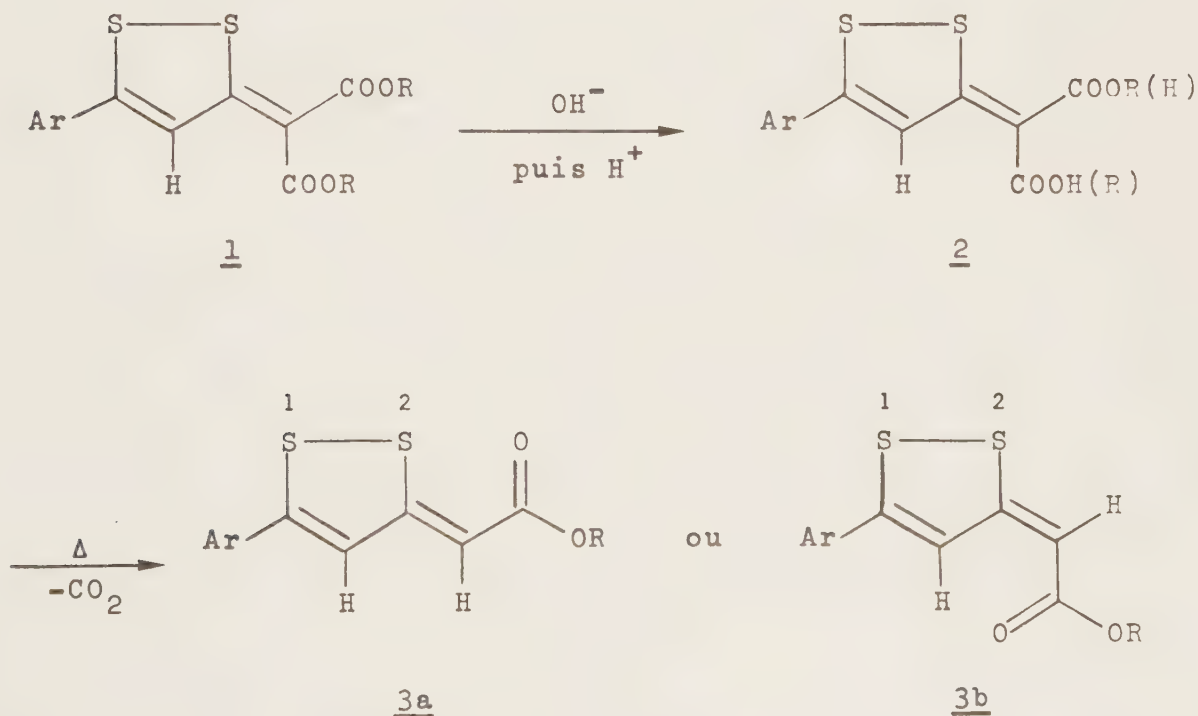
Nous avons divisé l'exposé des résultats en cinq parties :

- Chapitre I : Saponification d'esters (aryl-5 dithiole-1,2
ylidène-3) maloniques.
- Chapitre II : Aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1.
- Chapitre III : Arylamino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1.
- Chapitre IV : Perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2
ylium. Perchlorates de N-aryl dithiole-1,2
iminium et dithiole-1,2 imines-3.
- Chapitre V : Condensation du sulfure de carbone sur la
pyrrolidinone-2 : dérivés sulfurés et azotés.

CHAPITRE I

SAPONIFICATION D'ESTERS (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3) MALONIQUES.

H. QUINIOU (¹) a décrit la saponification ménagée des (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates d'éthyle 1. Traités par la soude hydroalcoolique, ces esters conduisent aux (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates acides d'éthyle 2 (Aryle = phényle, furyle-2, thiényle-2). Les esters-acides 2 se décarboxylent aisément, par chauffage, en (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétates d'éthyle 3.



Lorsque le noyau benzénique est substitué par un groupement méthoxylé en ortho ou para du reste dithiolylylidénique, les esters-acides 2 ne peuvent être isolés : ils se décarboxylent dès que l'on acidifie le milieu réactionnel.

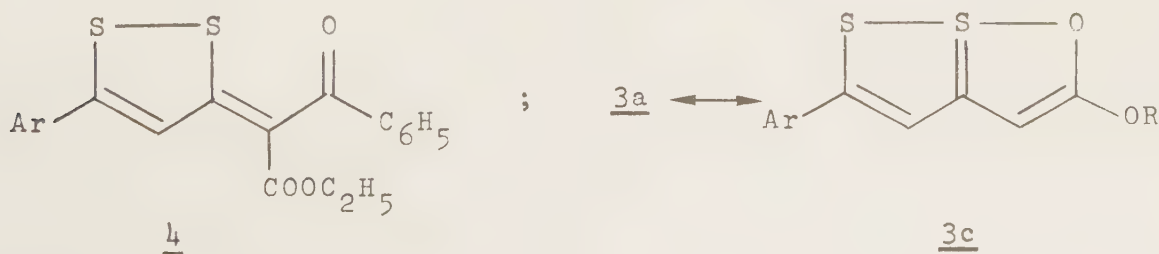
Nous avons complété le travail de l'auteur d'une part en précisant la géométrie de la molécule d'(aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle 3, d'autre part en procédant à la saponification totale des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques.

1 - Structures 3a ou 3b des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétiques.

Les esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétiques 3 posent un problème structural intéressant concernant la disposition cis ou trans du groupement alkoxy-carbonyl et de l'atome de soufre en position 2 par rapport à la double liaison ylidénique.

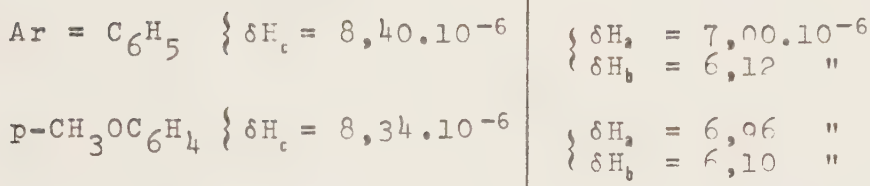
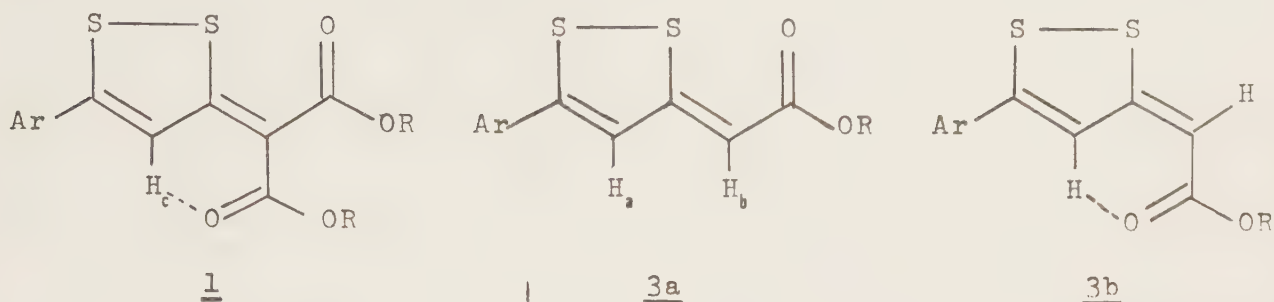
Afin de préciser la structure des esters 3, nous avons comparé les spectres IR du (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle et du (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle à ceux du (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) benzoylacétate d'éthyle et du (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) benzoylacétate d'éthyle enregistrés antérieurement 4 (²). Il a été établi que dans ces derniers composés le groupement éthoxy-carbonyl et les atomes de soufre se trouvent en position trans par rapport à la double liaison ylidénique.

Les fréquences de la vibration de valence du carbonyl des dithiolylidène acétates envisagés ($N = 1\ 632\text{ cm}^{-1}$ et $N = 1\ 642\text{ cm}^{-1}$ respectivement) sont nettement plus basses que les fréquences du carbonyl du groupe ester des esters β -cétoniques correspondants ($N = 1\ 680\text{ cm}^{-1}$ et $N = 1\ 687\text{ cm}^{-1}$ respectivement). Ces abaissements peuvent vraisemblablement s'expliquer par l'existence d'une liaison covalente partielle entre l'un des atomes d'oxygène du groupement carboxylique et l'atome de soufre en position 2 du cycle dithiolique. L'éventualité de la participation d'une forme analogue à 3c à la description correcte de la molécule avait déjà été envisagée dans l'étude des α -(dithiole-1,2 ylidène-3) cétones. Dans ce dernier cas la contribution de la forme correspondant à 3c doit toutefois être plus importante (³).



Ar = C₆H₅, p-CH₃OC₆H₄

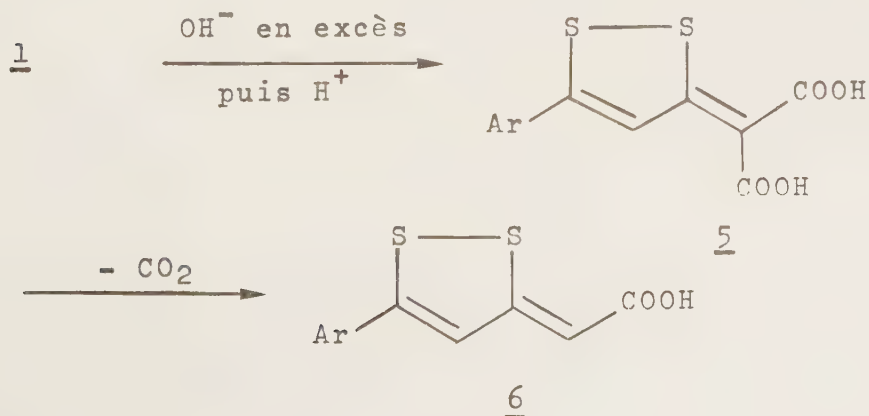
La disposition S / COOR cis est d'ailleurs confirmée par RMN.



L'environnement du proton dithiolique de 3b est comparable à celui du proton dithiolique de 1 : ces hydrogènes sont tous deux chélatés par l'oxygène carbonyle. Or le déplacement chimique élevé : 8,3-8,4 relevé pour les composés 1 ne se retrouve pas dans les spectres des dithiolylidénacétates. Les protons dithioliques de ces derniers ne sont pas chélatés : l'écriture à retenir est 3a et non 3b.

2 - Saponification totale des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques.

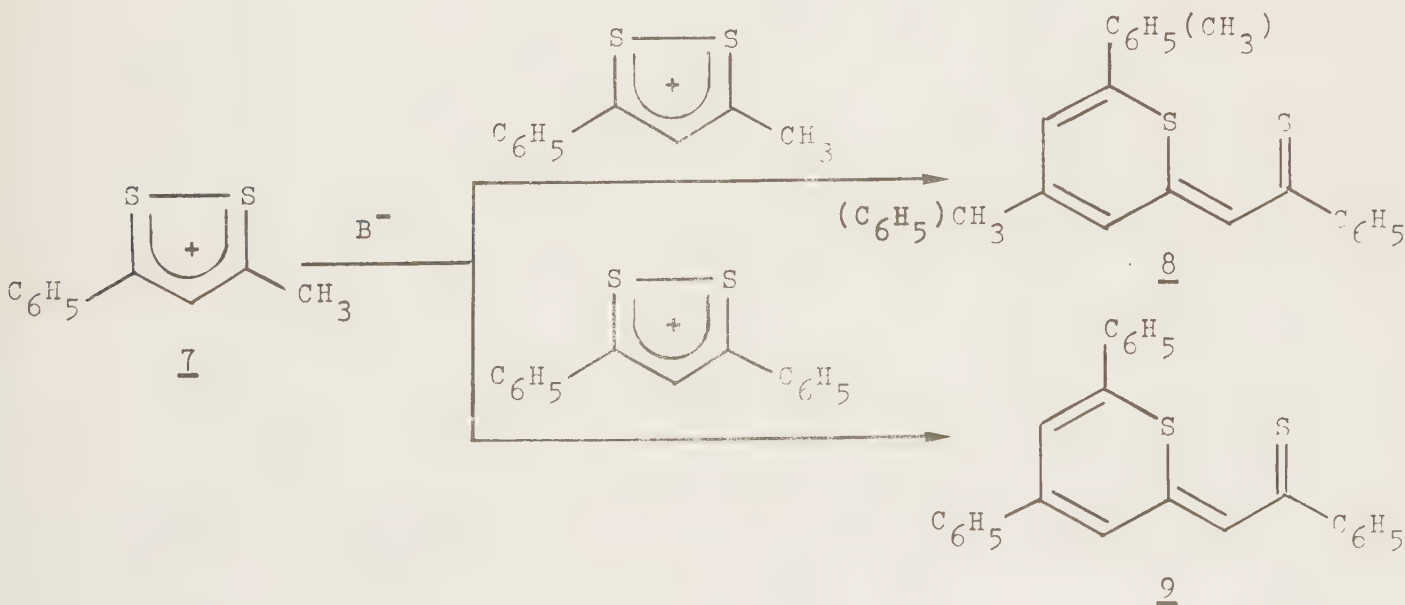
La saponification complète des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques, par la soude hydroalcoolique en excès, conduit aux acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques 5



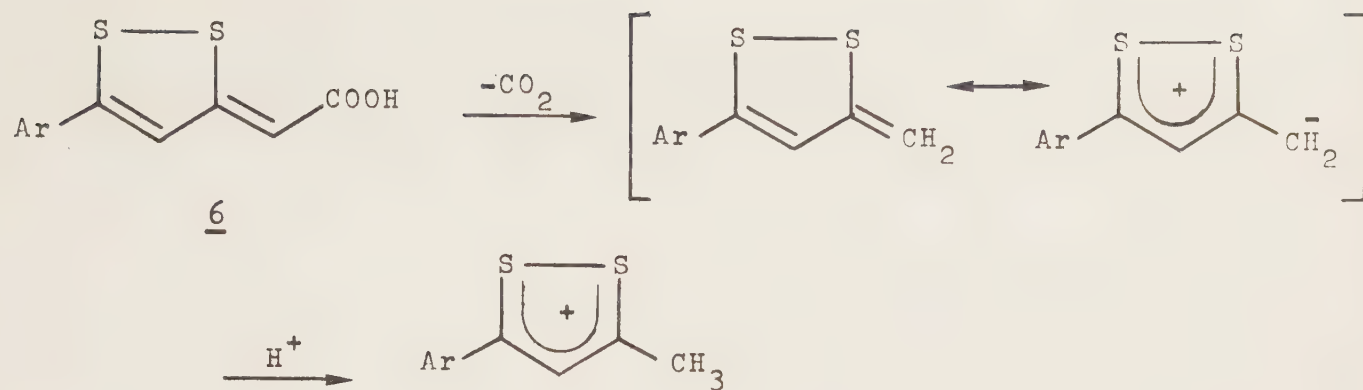
Ces acides maloniques sont instables : nous avons obtenu une analyse satisfaisante du sel de sodium de l'acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique mais seulement une analyse approchée de l'acide libre. Il y a très vraisemblablement, dans un premier temps, décarboxylation partielle de l'acide 5 : on obtient, ainsi qu'en témoignent les analyses élémentaires, des mélanges en proportions variables de diacide et de monoacide 6. Il ne nous a pas été possible de purifier le monoacide. Dans les essais de cristallisation, la décarboxylation du monoacide impur intervient avec ouverture du cycle dithiolique.

Les produits de décomposition des acides 5 et 6, purifiés par chromatographie sur alumine, répondent aux formules $\text{Ar}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$.

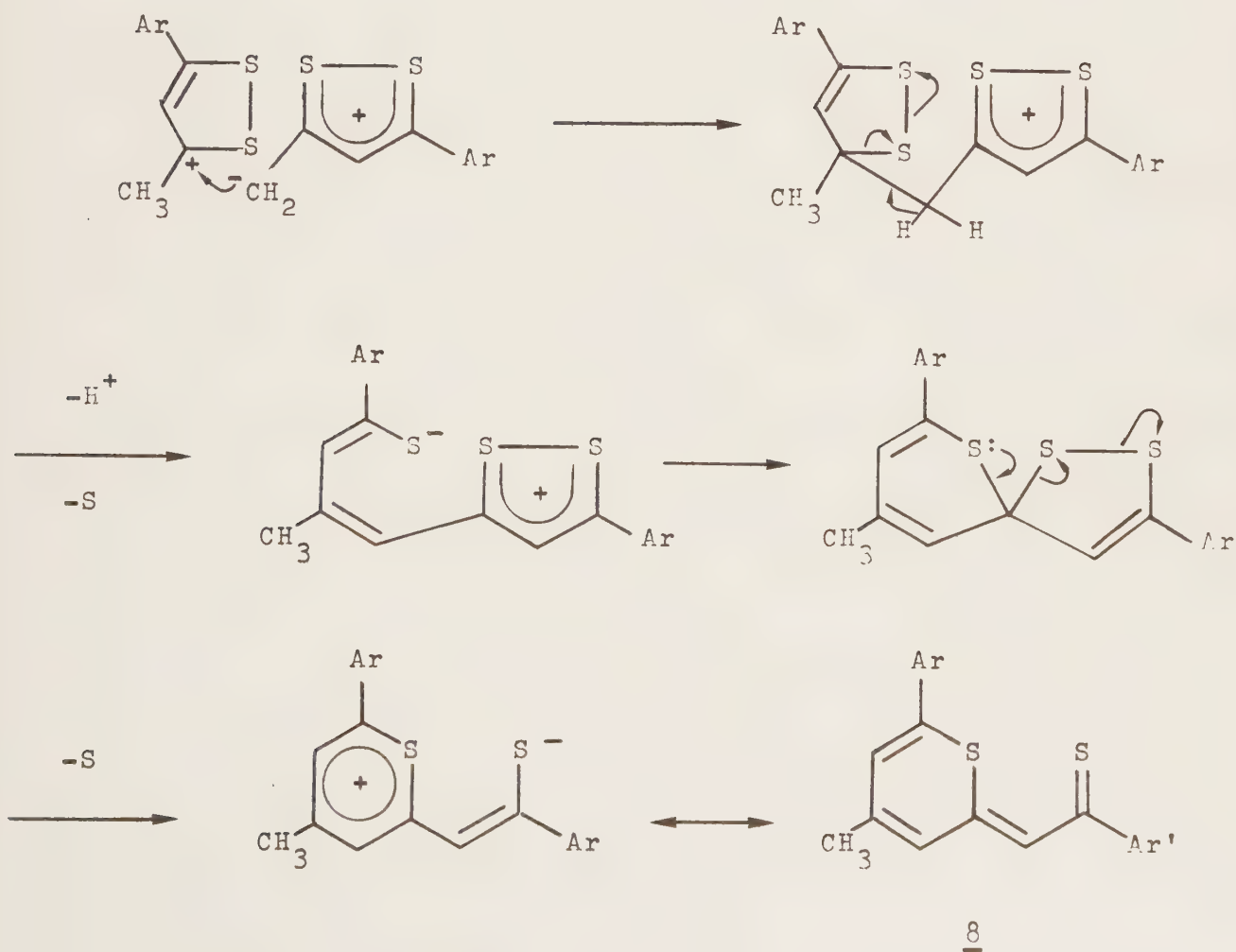
A ce stade de nos recherches, nous avons eu connaissance d'un travail de LEAVER et McKINNON (⁴) portant sur la réactivité du perchlorate de méthyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium 7 en milieu basique. Ces auteurs signalaient obtenir vraisemblablement un α -(thio-1 pyranlylidène-2) thioacétophénone 8 par autocondensation du sel précédent. Ils n'ont publié à notre connaissance ni constantes, ni spectres : la structure semble avoir été suggérée aux auteurs par une réaction croisée entre le sel précédent et le perchlorate de diphenyl-3,5 dithiole-1,2 ylium.



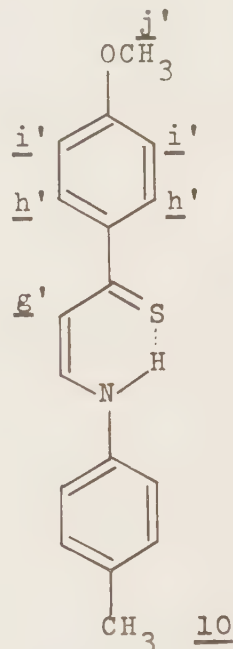
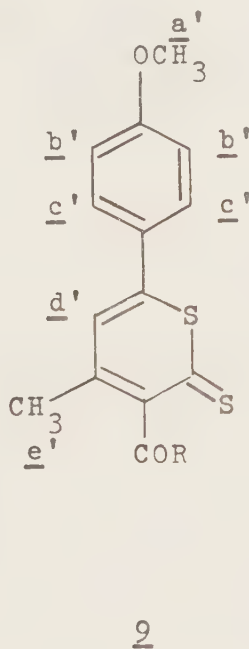
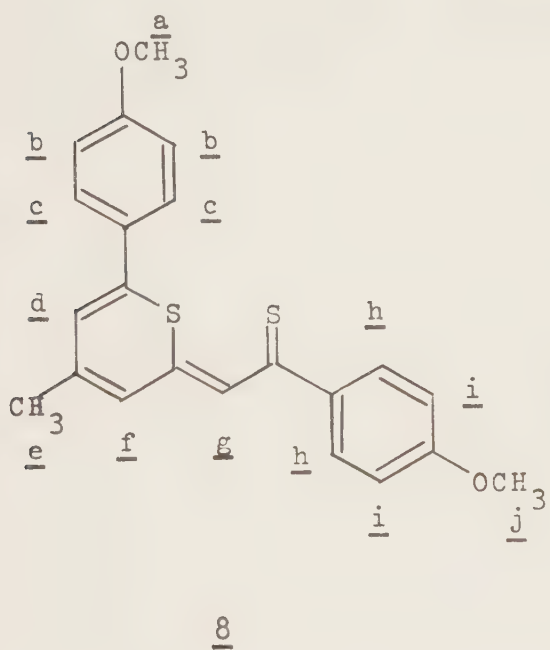
Plus tard PRINZBACH et FUTTERER (⁵), faisant état d'une communication personnelle de LEAVER, localisent les substituants méthyle et phényle en 4 et 6 respectivement mais sans le justifier. Ces mêmes auteurs proposent un mécanisme de réaction qui semble aussi bien s'appliquer à la décomposition de nos acides.



puis

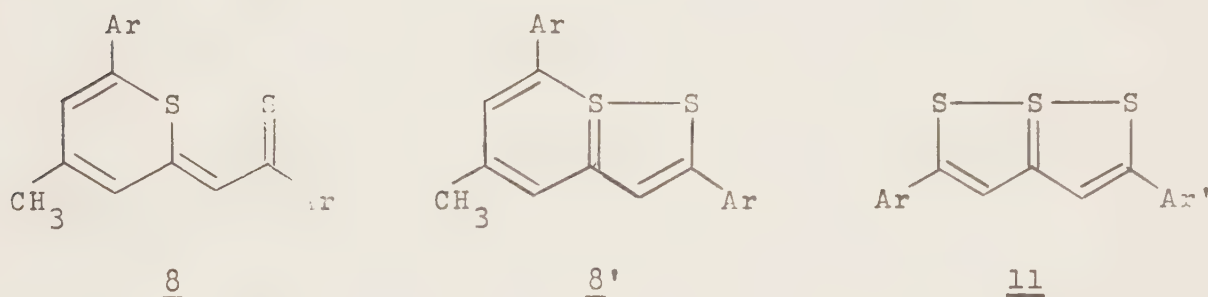


Nous donnons ci-après l'interprétation du spectre de RMN du composé 8 où Ar est un p-méthoxyphényle. Le spectre s'interprète aisément à l'aide de renseignements fournis par les spectres d'acyl-3 p-méthoxyphényl-6 méthyl-4 thio-1 pyranthiones-2 9 (⁶), (⁷) et de la p-méthoxyphényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 10 (⁸) préparées par ailleurs au laboratoire.

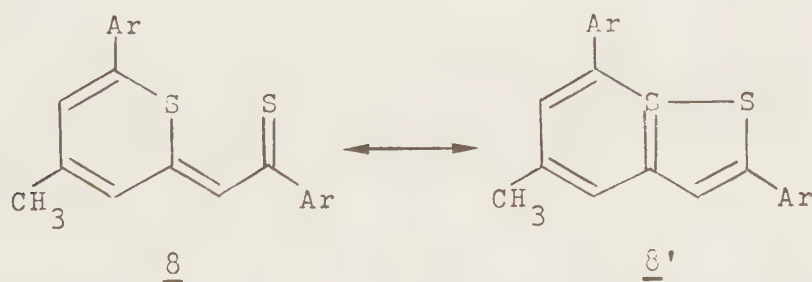


Spectre du composé étudié <u>8</u>		Spectres de référence des composés <u>9</u> et <u>10</u>	
2,25 (s)	: Méthyle <u>e</u> (3 H)	2,1-2,2	: Méthyle <u>e'</u>
3,80 (s)	: Méthoxy	3,83	: Méthoxy <u>a'</u>
3,83 (s)	: Méthoxy $\left\{ \begin{array}{l} \underline{a} \text{ et } \underline{j} \\ (6 \text{ H}) \end{array} \right.$	3,84	: Méthoxy <u>j'</u>
6,80 et 6,95 (d) J=9 Hz	: Protons <u>i</u> (2 H)	6,80 et 6,95	: Protons <u>i'</u>
6,90 et 7,05 (d) J=9 Hz	: Protons <u>b</u> (2 H)	6,89 et 7,04	: Protons <u>b'</u>
7,10 quasi (s)	: Protons <u>d</u> et <u>f</u> (2 H)	7,2	: Protons <u>d'</u>
7,54 et 7,69 (d) J=9 Hz	: Protons <u>c</u> (2 H)	7,45 et 7,60	: Protons <u>c'</u>
7,75 (s) *	: Proton <u>g</u> (1 H)	6,59 et 6,72 (d) *	: Proton <u>g'</u>
7,80 et 7,95 (d) J=9 Hz	: Protons <u>h</u> (2 H)	7,77 et 7,92	: Protons <u>h'</u>

(*) Les corrélations du Tableau ci-dessus sont satisfaisantes sauf pour le proton g lié au carbone en α du thiocarbonyle : l'écart avec le proton vinylique de référence est de $1,10.10^{-6}$ vers les champs faibles. Il semble donc que l'écriture 8 soit imparfaite : on traduit mieux le caractère nettement aromatique du proton g en attribuant au composé 8 la formule 8' comportant deux cycles accolés. Relativement aux électrons π , 8' est d'ailleurs isoélectronique des trithiapentalènes 11. Les protons dithioli-ques de ces derniers composés, pour $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{Phényle}$ et $\text{Ar} = \text{Phényle}$, $\text{Ar}' = \text{p-Méthoxyphényle}$, apparaissent sous forme de singulets à $8,21.10^{-6}$ (9).



α -(Aryl-6 méthyl-4 thio-1 pyranylidène-2) thioacétophénone :



{	<u>8a</u>	$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$	$F = 202-204^\circ\text{C}$
	<u>8b</u>	$\text{Ar} = \text{o-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$F = 163-165^\circ\text{C}$
	<u>8c</u>	$\text{Ar} = \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$F = 183-185^\circ\text{C}$

PARTIE EXPERIMENTALE

Les (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates d'éthyle et les (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétates d'éthyle ont été préparés selon H. QUINIOU (1).

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

Cristaux jaunes fondant à 90°C (1).

(o-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate

d'éthyle. Cristaux jaunes fondant à 105°C (1).

(p-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate

d'éthyle. Cristaux jaunes fondant à 99°C (1).

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle.

Cristaux jaunes fondant à 98°C (1). Spectre IR : $\nu = 1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ (COOC_2H_5).

(p-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate

d'éthyle. Cristaux jaune-marron fondant à 114°C (1). Spectre IR : $\nu = 1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ (COOC_2H_5).

Saponifications totales.

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de sodium

et acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique.

Dans 150 cm³ d'éthanol à 95 % on dissout 1,4 g de sodium. On ajoute à cette solution alcaline 2 g de (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle. Le mélange est chauffé

sous reflux pendant 40 mn. Le sel de sodium de l'acide précipite. Après refroidissement, on acidifie par de l'acide chlorhydrique dilué. Le diacide est essoré, longuement lavé à l'eau puis séché avec précaution. Le rendement de la réaction de saponification calculé à partir de l'ester malonique est pratiquement quantitatif.

L'analyse du sel de sodium de l'acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique a donné les résultats suivants :

Analyse :	$C_{12}H_6O_4S_2Na_2$	Calc. % :	C 44,44	H 1,86	S 19,78
		Tr.	44,54	2,18	19,41

Fraîchement précipité, l'acide libre se présente sous forme de poudre jaune. Il fond en se décomposant à partir de 140°C. Un échantillon de cet acide brut a donné une analyse approchée :

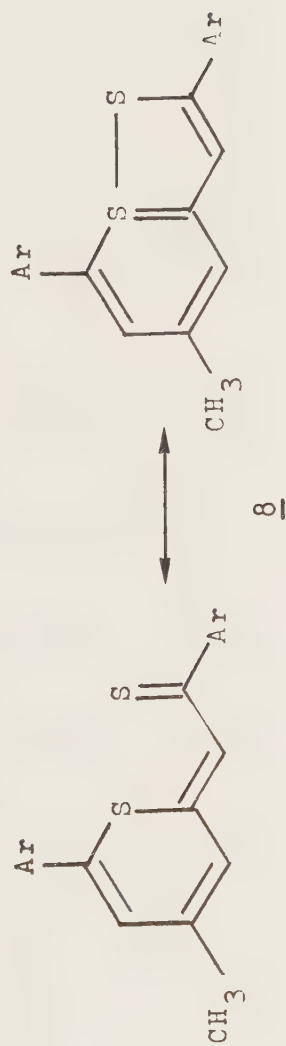
Analyse :	$C_{12}H_8O_4S_2$	Calc. % :	C 51,41	H 2,87	S 22,88
		Tr.	51,96	3,06	22,75
			52,21	3,18	22,55

Les acides (o-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique et (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique ont été obtenus suivant le même mode opératoire : ils sont encore moins stables que l'acide précédent.

α -(aryl-6 méthyl-4 thio-1 pyranylidène-2) thiacéto-
phénones : 8.

On achève la décomposition des acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques par chauffage. Le résidu brun dissous dans du benzène est chromatographié sur alumine désactivée par 5 % d'eau. La solution violette obtenue par élution au benzène est concentrée. La purification malaisée, est achevée par cristallisation dans du sulfure de carbone ou un mélange de sulfure de carbone et d'éthanol. On obtient finalement des cristaux noirs, rouge sombre par transparence. Les rendements calculés à partir du diacide varient entre 50 et 60 %.

Le tableau suivant rassemble les α -(aryl-6 méthyl-4 thio-1 pyranylidène-2) thioacétophénones 8.



Composé	F°C	Analyse					
<u>8a</u> Ar = C ₆ H ₅	202-204	C ₂₀ H ₁₆ S ₂	: Calc. % Tr.	: C :	74,95 75,05	H :	5,03 5,00
<u>8b</u> Ar = o-CH ₃ OC ₆ H ₄	163-165	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ S ₂	: Calc. % Tr.	: C :	69,44 69,47	H :	5,30 5,44
<u>8c</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	183-185	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ S ₂	: Calc. % Tr.	: C :	69,44 68,46	H :	5,30 5,35
						S :	16,85 16,74

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) H. QUINIOU, Thèse Caen, 1962.
- (²) NGUYEN-Kim-SON, F. CLESSE, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1966, p. 3466.
- (³) Y. MOLLIER, N. LOZAC'H et F. TERRIER, Bull. Soc. chim., 1964, p. 1778.
- (⁴) D. LEAVER et D. M. McKINNON, Chem. and Ind., 1964, 14, 461.
- (⁵) H. PRINZBACH et E. FUTTERER dans A. R. KATRITZKY et A. J. BOULTON, Heterocyclic Chemistry, volume 7, Academic Press (New-York et Londres), 1966, p. 82.
- (⁶) F. CLESSE et H. QUINIOU, C.R. Acad. Sci., 1968, 268, 637.
- (⁷) J. P. PRADERE, A. GUENEC, G. DUGUAY, J. P. GUEMAS et H. QUINIOU, C.R. Acad. Sci., 1969, 269, 929.
- (⁸) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1969, p. 127.
- (⁹) G. PFISTER-GUILLOUZO et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1964, p. 3254.

CHAPITRE II

ARYL-1 ARYLAMINO-3 BUTENE-2 THIONES-1.

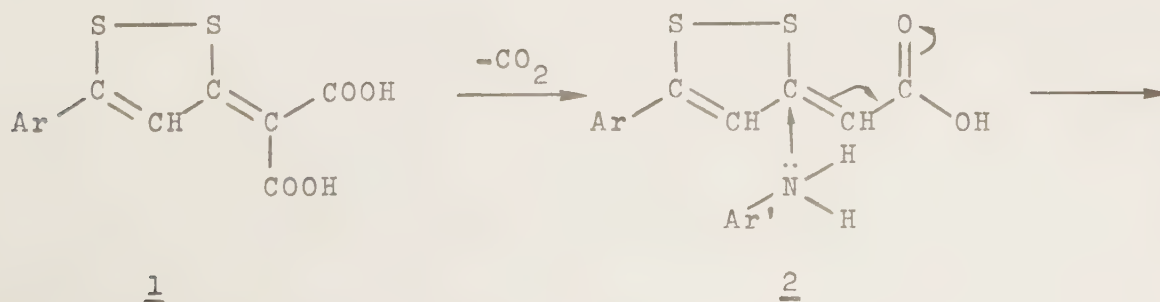
1 - Réactions conduisant aux aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1.

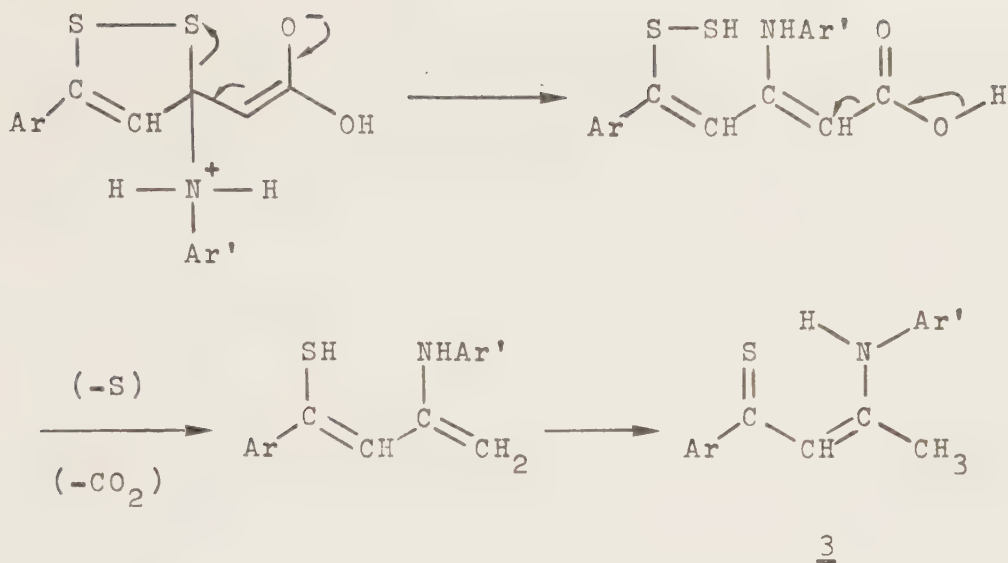
1.1 - Réactions d'amines aromatiques sur les acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques ou acétiques.

Ces réactions conduisent aux arylaminobutènethiones 3 accompagnées des produits de décomposition 6 des acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques déjà signalés au Chapitre I.

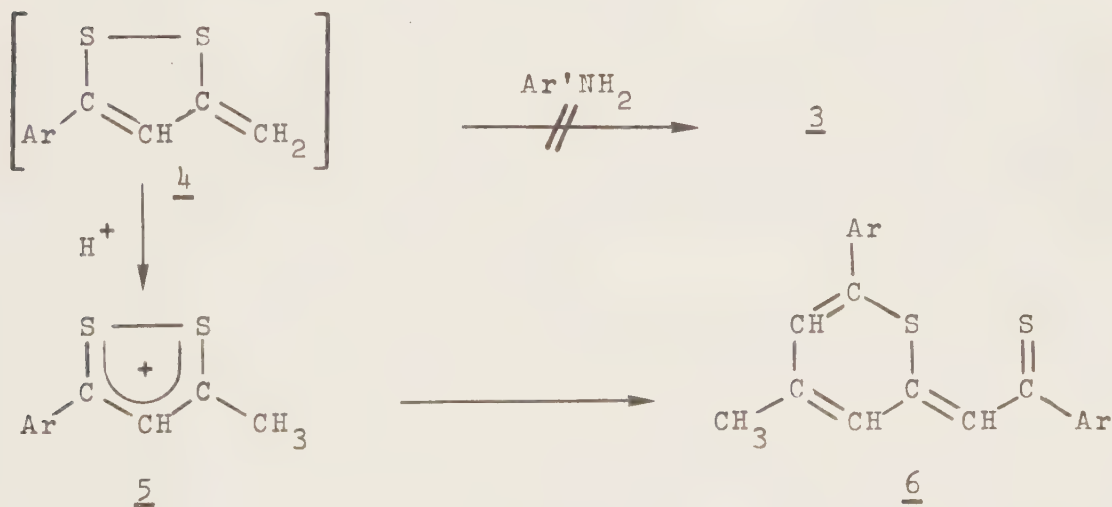
Les amines aromatiques (aniline, anisidines et toluindines) ont été opposées aux acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques 1 fraîchement préparés. La réaction ne conduit ni aux sels ni aux anilides correspondants mais se traduit par l'attaque nucléophile de l'amine sur la double liaison ylidénique polarisée par effet attracteur du groupement carboxylique. Il en résulte finalement une décarboxylation complète et l'élimination d'un atome de soufre après ouverture du cycle dithiolique.

La réaction se traduit par un rougissement intense du milieu réactionnel, une certaine effervescence précédant le changement de coloration. Il paraît vraisemblable que cette suite de réactions commence par une décarboxylation. En effet, en partant d'acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétiques 2 obtenus par saponification des esters éthyliques correspondants, au lieu d'acides dithiolylidène maloniques, nous avons abouti aux mêmes résultats.





La fixation de l'azote de l'amine intervient certainement avant la deuxième décarboxylation. On ne peut raisonnablement envisager l'addition de l'amine sur l'aryl-5 méthylène-3 dithiolen-1,2 4 :

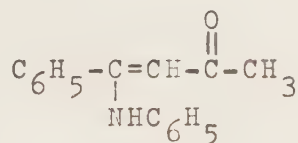


D'une part la polarisation de la double liaison, siège de l'addition, est évidemment plus forte dans les composés 1 ou 2 que dans les composés décarboxylés 4. D'autre part la protonation inévitable de 4 (les acides 1 ou 2 sont encore imprégnés de l'acide qui a servi à les précipiter, on peut aussi envisager la cession de protons par 1 ou 2 au méthylène dithiolen) conduit au cation aryl-5 méthyl-3 dithiolen-1,2 ylium 5. Nous avons vérifié que l'action des arylamines sur les ions 5 ne fournit pas d'arylaminobutènethione 3. Le cation dithiolylium 5 réagit plus rapidement sur le méthylènedithiolen 4 jouant le rôle de base conjuguée, que sur les amines : on obtient uniquement les composés 6.

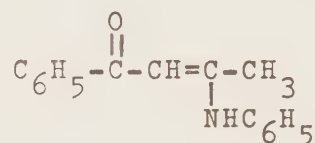
Comme au chapitre I, la réaction $\underline{4} + \underline{5} \longrightarrow \underline{6}$ paraît plausible. La vitesse d'addition d'amine sur $\underline{2}$ et la vitesse de décarboxylation de $\underline{2}$ doivent être comparables : les rendements en arylaminobutènethiones $\underline{3}$ se situent entre 6 et 58 % et les rendements en thiopyranylidène thioacétophénone entre 17 et 48 %, selon la nature de l'arylamine.

1.2 - Sulfuration d'aryl-1 arylamino-3 butène-2 ones-1.

Les formules $\underline{7}$ et $\underline{8}$ peuvent être envisagées pour le produit de condensation de l'aniline sur la benzoylacétone, en laissant de côté la question de savoir si l'on a une forme cétone-énamine ou énol-imine :

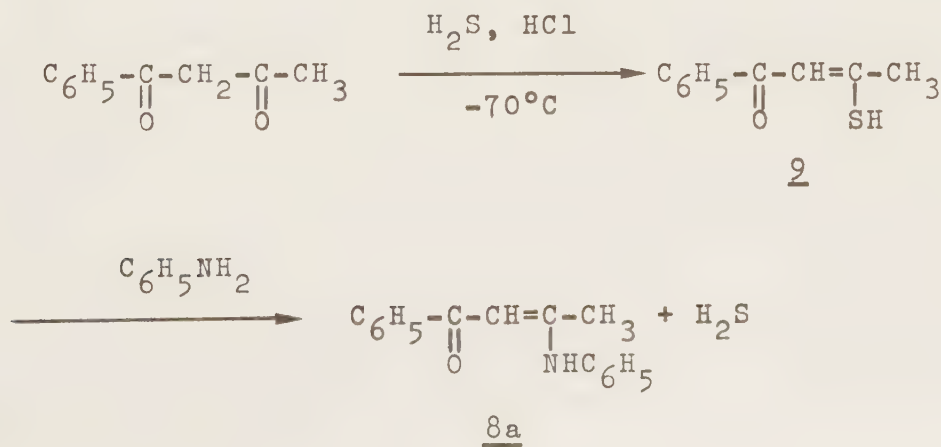


7



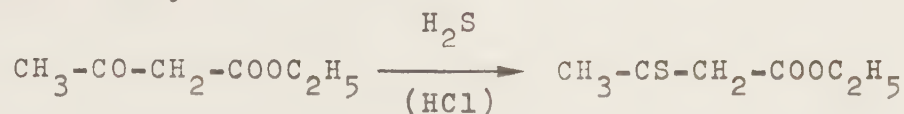
8

La formule $\underline{8}$ a été établie de la manière suivante. La mercapto-3 phényl-1 butène-2 one-1 $\underline{9}$ a été préparée selon ⁽¹⁾ : La spectrographie de masse a montré que le groupe mercapto est bien lié au carbone voisin du méthyle. Ce composé réagit sur l'aniline avec élimination d'hydrogène sulfuré et l'explication la plus vraisemblable est une attaque directe du groupe mercapto :

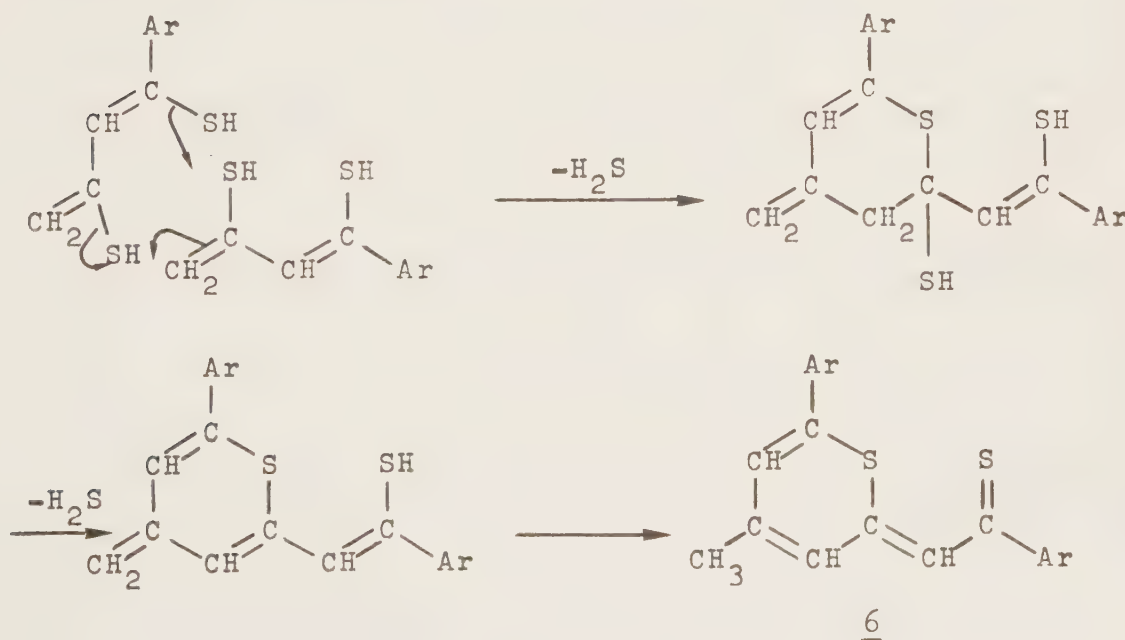


La sulfuration de $\underline{8}$ a été tentée de deux manières par action de l'hydrogène sulfuré et par action du pentasulfure de phosphore.

La première méthode, analogue quant au principe à celle suivie par CHASTON ⁽¹⁾, avait été décrite initialement par MITRA ⁽²⁾ dans la conversion de l'acétylacétate d'éthyle en thioacétylacétate d'éthyle :

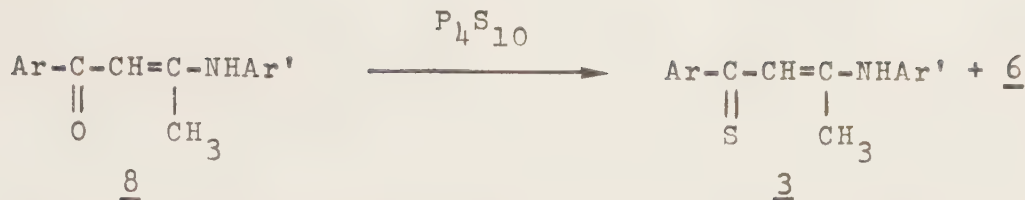


Par ce mode opératoire nous n'avons pas obtenu les aminobuténethiones escomptées mais uniquement les produits 6. Ceci est dû à la réversibilité des réactions ci-dessus : H_2S en excès déplace l'amine du composé 8 régénérant la mercapto-3 phényl-1 butène-2 one-1 9. Dans une seconde étape H_2S transforme 9 en 6. Nous avons vérifié l'absence de cation dithiolylium dans le milieu réactionnel. La transformation 9 $\rightarrow$ 6 ne se faisant pas via les ions dithiolylium, s'effectue vraisemblablement par l'intermédiaire de la β -dithione*10 (voir Tableau I). Ceci conduit à envisager un second mode de formation possible des composés 6 : condensation de deux molécules d'aryl-1 butanedithione-1,3 probablement énethiolisées :



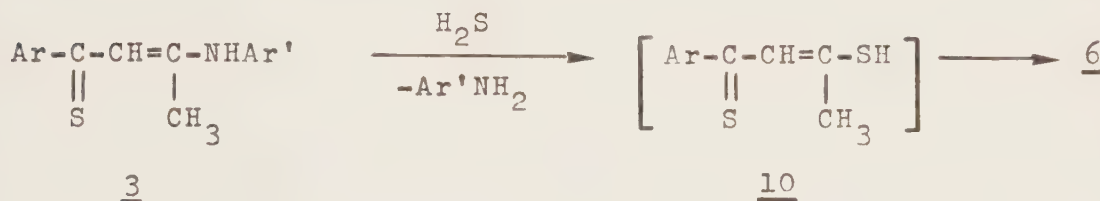
La deuxième méthode de sulfuration utilisant l'action du pentasulfure de phosphore sur les aminobuténones, en solution dans le sulfure de carbone, a fourni les aminobuténethiones correspondantes 3 avec des rendements de l'ordre de 20 % :

(*) Les β -dithiones n'ont pas été isolées. Il n'est pas exclu d'ailleurs qu'il s'agisse de $\text{Ar-CS-CH}_2\text{-C(SH)}_2\text{-CH}_3$ ou $\text{Ar-C(SH)}_2\text{-CH}_2\text{-C(SH)}_2\text{-CH}_3$. Les réactions de ces gem-dithiols, accompagnées d'élimination de H_2S seraient, en tout état de cause, celles des β -dithiones ⁽¹⁹⁾.



Cette méthode fournit aussi les produits 6 formés au détriment des aminobutènethiones avec des rendements variant entre 8 et 26 %.

Nous avons caractérisé les cations dithiolylium dans cette réaction : 6 peut donc se former suivant le premier processus envisagé. Dans les sulfurations effectuées au moyen du pentasulfure de phosphore il y a toujours un dégagement notable de H₂S. Nous avons vérifié la séquence ci-dessous en traitant les aminobutènethiones préalablement isolées par l'hydrogène sulfuré :

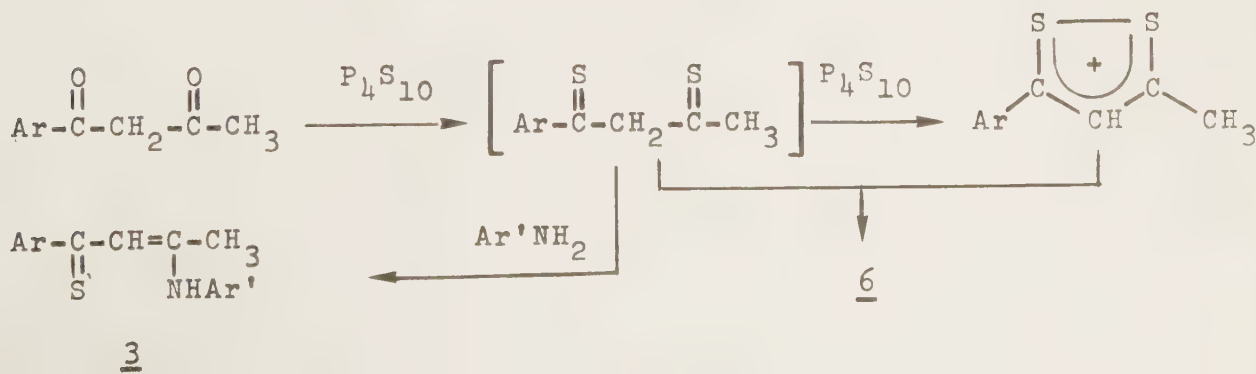


Finalement dans ces sulfurations, 6 peut naître des deux modes de formation envisagés ci-dessus.

1.3 - Réaction de β-dithiones avec les arylamines.

Les réactions sont une variante des précédentes (§ 1.2).

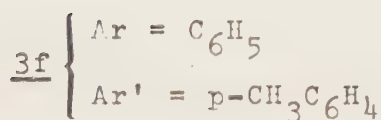
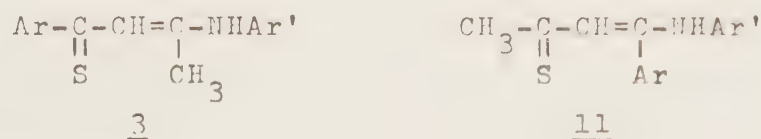
Nous avons sulfuré la benzoylacétone et l'o-méthoxybenzoylacétone par le pentasulfure de phosphore. La réaction engendre des ions dithiolylium (effectivement mis en évidence) et aussi très certainement la β-dithione en petite quantité. Seule cette dernière peut conduire à l'arylamino-butènethione d'après ce qui a été dit ci-dessus. La formation prépondérante de cations dithiolylium explique l'abondance des composés 6 formés ici et la faiblesse des rendements en arylaminobutènethiones (8 % et 3 % pour les deux cas envisagés).



2 - Structure des aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1.

2.1 - Isomérisie de position.

Nous n'avons envisagé jusqu'ici que l'attaque de l'amine sur le carbone 3 du cycle dithiolique. L'attaque sur le carbone 5 naturellement possible conduirait aux aryl-4 arylamino-4 butène-3 thiones-2 11.



L'examen du Tableau I montre qu'il n'y a pas de preuve chimique certaine de la structure 3. La structure 8 paraît bien établie et l'action de P_4S_{10} sur ce composé donne bien 3. Toutefois l'amine libérée par substitution nucléophile de 8 par H_2S peut réagir sur la β -dithione (provenant elle-même de la sulfuration de la β -thiocétocétone 9 libérée dans la même réaction) produisant éventuellement l'aminobutènethione 11.

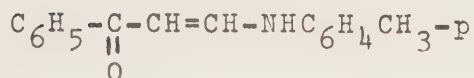
Les positions des signaux RMN des substituants CH_3 et C_6H_5 (3f) fournissent des arguments convergents en faveur de la structure 3.

Le signal du méthyle se trouve à $2,16 \cdot 10^{-6}$ ($1,97 \cdot 10^{-6}$ pour l'aminobuténone correspondante de structure bien établie) alors que le signal d'un méthyle en α d'un groupement thiocarbonyle est situé entre $2,63$ et $2,67 \cdot 10^{-6}$ * (³).

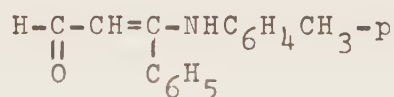
(*) L'isomérisation de la thiocétone en ènethiol fait résonner les protons du méthyle vers $1,95 \cdot 10^{-6}$



Il n'y a aucune ambiguïté sur la géométrie de l'aminopropénone 12 : l'absence de proton aldéhydique vers 10.10^{-6} permet d'écarter l'éventualité d'une forme phényl-3 p-toluidino-3 propénal 13.

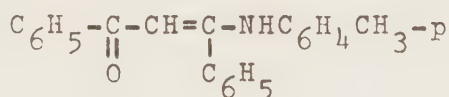


12



13

Les signaux du phényle du composé 12 se retrouvent en position et en intensité dans la diphenyl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 one-1 14 : on a ainsi " par soustraction " le signal correspondant au phényle lié au carbone éthylénique.



14

Les spectres de 12 et de 14 sont tout à fait comparables à ceux de leurs dérivés sulfurés (Tableau II).

On note en particulier que les protons du phényle lié au carbone éthylénique donnent un seul signal. Les protons du phényle lié au thiocarbonyle fournissent deux multiplets nettement séparés d'intensités 3 et 2. L'effet d'anisotropie magnétique du groupement thiocarbonyle se traduit par un étalement du spectre : en particulier on retrouve le phénomène bien connu ⁽⁴⁾ du déplacement vers les champs faibles des deux protons ortho.

On peut finalement conclure que le phényle que nous devons localiser est bien lié au thiocarbonyle et non au carbone éthylénique.

2.2 - Tautomérie et isomérisie cis-trans.

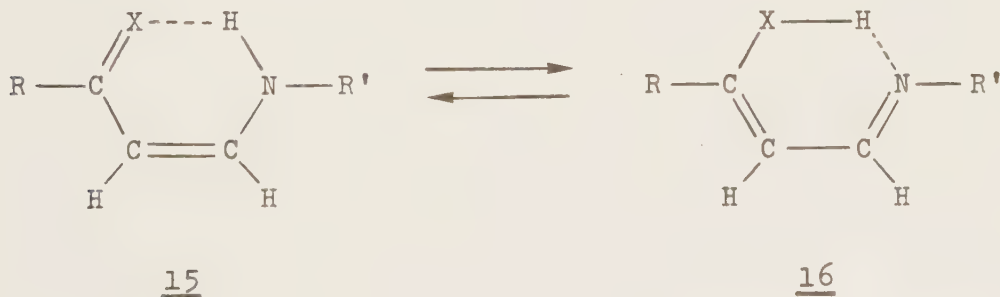
Le bon accord constaté entre les spectres de RMN des aminobuténones et aminobutènethiones (Tableau II) laisse penser que la position des liaisons doit être assez semblable dans les deux séries de composés.

Outre les signaux déjà signalés, on enregistre un proton éthylénique qui résonne entre $6,30$ et $6,75.10^{-6}$ et un proton qui résonne entre $15,6$ et $16,1.10^{-6}$ ($5,83-5,92$ et $12,9-13,7.10^{-6}$ pour les signaux correspondants des aminopropénones).

La grandeur de ce déplacement suggère la présence d'un proton chélaté entraînant la disposition cis du proton éthylénique et du substituant méthyle.

Les observations précédentes peuvent s'interpréter au moyen des deux structures énamino-cétone (thiocétone) et imino-énol (ènethiol) susceptibles d'exister soit exclusivement soit simultanément en équilibre rapide.

Au terme d'une étude de l'influence des solvants et de la température sur l'équilibre cis-trans d'aminopropénones et d'aminopropènethiones (marquage à l'azote 15), M. L. FILLEUX-BLANCHARD et G. J. MARTIN ⁽⁵⁾ en collaboration avec des chercheurs du laboratoire concluent que la forme 15 est prédominante mais n'écartent pas l'éventualité d'un équilibre rapide 15 $\rightleftharpoons$ 16 fortement déplacé vers 15.

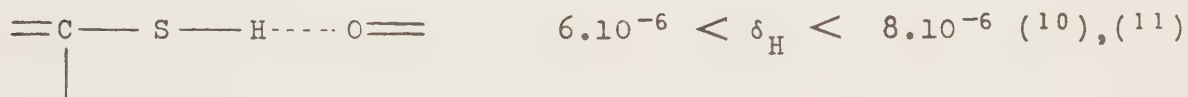
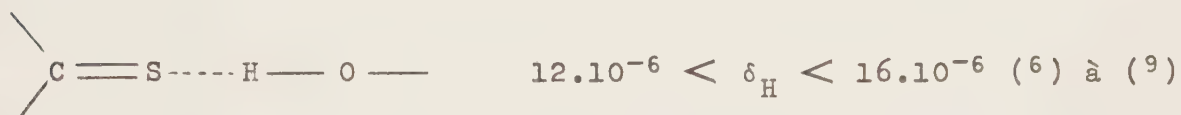


X = O ou S

Les auteurs précédents notent aussi que " la tendance des solvants basiques à rompre la chélation, conjuguée à l'accroissement de la constante diélectrique, favorisent l'isomérisation en une forme dans laquelle les protons éthyléniques sont en position trans ".

Etant donné la grande similitude des spectres des aminopropènethiones et des aminobutènethiones étudiées ici, les conclusions précédentes s'appliquent très vraisemblablement à nos composés.

On peut ajouter que si l'on ne dispose pas de renseignements RMN sur les hydrogènes chélatés entre S et N, on possède des données sur les protons chélatés entre S et O.

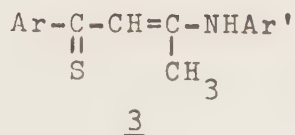


Les déplacements élevés vers les champs faibles vont bien de pair avec l'existence de formes thiocétoniques.

Le Tableau III rassemble les aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1 obtenues.

TABLEAU III

Aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1



Composé	Ar	Ar'	F°C	Mode de préparation et Rdt %
<u>3a</u>	phényle	phényle	129-130	A : 11 B : 18 C : 8
<u>3b</u>	phényle	m-anisyle	108-111	A : 23
<u>3c</u>	phényle	p-anisyle	160-161	A : 32
<u>3d</u>	phényle	o-tolyle	103-104,5	A : 17 B : 19
<u>3e</u>	phényle	m-tolyle	108-109	A : 21
<u>3f</u>	phényle	p-tolyle	155-157	A : 58
<u>3g</u>	o-anisyle	p-anisyle	118	A : 7 B : 4,2 C : 3
<u>3h</u>	o-anisyle	p-tolyle	135-137	A : 6 B : 6,3
<u>3i</u>	p-anisyle	phényle	142	A : 9 B : 3,5
<u>3j</u>	p-anisyle	o-tolyle	113-114	B : 16
<u>3k</u>	p-anisyle	m-tolyle	75-77	B : 13,2
<u>3l</u>	p-anisyle	p-tolyle	185	A : 30 B : 23
<u>3m</u>	p-anisyle	p-anisyle	161-163	A : 37

Modes de préparation : A) Action des amines aromatiques sur les acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques.

B) Action du pentasulfure de phosphore sur les aryl-1 arylamino-3 butène-2 ones-1.

C) Action des amines aromatiques sur des β-dithiones.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Addition d'amines aromatiques sur les acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques 1.

" Mode opératoire A ". Les acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques sont obtenus suivant les indications données dans le chapitre I. D'après les différents essais effectués, il semble que l'on obtienne les meilleurs rendements en aminobutènethione par réaction directe de l'amine sur le diacide fraîchement préparé. En opérant au sein d'un solvant comme l'éthanol ou le benzène, le produit de décomposition 6 formé aux dépens de l'aminobutènethione devient prépondérant.

L'acide (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique (0,5 à 1 g) recouvert d'un excès d'amine aromatique (1 à 2 g) est porté quelques minutes au bain-marie sous agitation. Le mélange réactionnel se colore rapidement en rouge-brun. Le résidu pâteux obtenu, dissous dans le minimum de benzène, est chromatographié sur de l'alumine désactivée par 5 % d'eau. Par élution à l'éther de pétrole, on recueille du soufre en tête de chromatographie. En poursuivant l'élution par un mélange éther de pétrole-benzène, on recueille une solution rouge-orangé renfermant l'aminobutènethione 3. Enfin, l'élution au benzène pur fournit une solution violette du produit de décomposition 6. On achève la purification de l'aminobutènethione par cristallisation dans l'éthanol. Les aminobutènethiones se présentent sous forme de cristaux orangés ou jaune-brun. Les rendements mentionnés ont été calculés à partir de l'acide (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique 1.

α -(Aryl-6 méthyl-4 thiopyrannylidène-2) thioacétophénones : 6.

Ces composés, décrits au chapitre I, sont isolés à partir des solutions benzéniques violettes obtenues dans les chromatographies précédentes. Les rendements difficilement reproductibles, varient entre 17 et 48 %. Ils ont été calculés à partir de l'acide (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique.

Action d'amines aromatiques sur le perchlorate de méthyl-3
phényl-5 dithiole-1,2 ylium 5.

A 1 g de perchlorate de méthyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium : F = 115-116°C (¹⁴), (¹⁵), en suspension dans environ 50 cm³ de benzène ou d'éthanol, on ajoute 1 g d'amine aromatique (aniline, p-toluidine ou p-anisidine). Le mélange agité et porté au bain-marie quelques minutes se colore rapidement en rouge-brun, puis en violet. La solution concentrée est chromatographiée sur alumine. Les différentes fractions obtenues après élution par un mélange d'éther de pétrole et de benzène sont explorées. Les divers essais ont conduit au même résultat : seules, les solutions violettes laissent déposer des cristaux, fondant à 202-204°C. Le spectre d'absorption infrarouge de ce composé est identique à celui de l' α -(phényl-6 méthyl-4 thiopyranylidène-2) thioacétophénone obtenue au chapitre I, par décomposition de l'acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique. Les points de fusion des composés des deux origines sont identiques (pas de dépression du point de fusion du mélange).

Nous n'avons pas observé la formation d'aminobutène-thione 3.

2 - Sulfuration d'aryl-1 arylamino-3 butène-2 ones-1.

Les aminobuténones ont été obtenues par réaction des amines aromatiques sur les aryl-1 butanediones-1,3; ces β -dicétones sont elles-mêmes fournies par la réaction classique de CLAISEN : action de l'acétate d'éthyle sur les arylméthylcétones en présence d'éthylate de sodium (¹⁶).

Phényl-1 butanedione-1,3 : Cristaux incolores fondant à 61°C (¹²).

o-Méthoxyphényl-1 butanedione-1,3 : Cristaux jaunâtres fondant à 36-37°C (¹⁷), (¹⁸).

p-Méthoxyphényl-1 butanedione-1,3 : Eb_{0,5} = 144°C. Cristaux blancs fondant à 54,5°C (¹³).

Mercapto-3 phényl-1 butène-2 one-1 : 9.

Ce composé a été obtenu selon les indications de la littérature (¹) : dégagement d'hydrogène sulfuré dans une solution éthanolique de phényl-1 butanedione-1,3 refroidie à -70°C pendant

1 h, suivi de dégagement de gaz chlorhydrique sec pendant 45 mn, et enfin purification par l'intermédiaire du sel de plomb. Le rendement de la réaction est de 60 %. Cristaux orangés fondant à 28°C.

Arylamino-3 aryl-1 butène-2 ones-1 : 8.

Les aminobuténones ont été obtenues par chauffage de 0,025 mole d'aryl-1 butanedione-1,3 et 0,030 mole d'amine aromatique en solution dans le benzène, en présence d'acide p-toluène-sulfonique. Pendant la réaction, on distille lentement le benzène qui entraîne l'eau formée dans la réaction de condensation. Après 3 h de chauffage environ, puis filtration, on chasse le benzène. Le résidu est dissous dans l'éthanol : l'aminobuténone cristallise par refroidissement. Cristaux jaunes.

L'anilino-3 phényl-1 butène-2 one-1 8a a aussi été obtenue à partir de la mercapto-3 phényl-1 butène-2 one-1 9 et d'aniline, selon un mode opératoire identique au précédent. On a noté un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré et il n'a pas été décelé de formation d'eau. F = 109-110°C. Rdt = 85 %.

Les spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon préparé à partir du mercaptan et de l'échantillon obtenu à partir de la β -dicétone sont identiques.

Sulfuration des amino-3 aryl-1 butène-2 ones-1 8.

" Mode opératoire B ". A 2 g d'aminobuténone 8, en solution dans environ 50 cm³ de sulfure de carbone, on ajoute 4 g de pentasulfure de phosphore. La réaction commence aussitôt, marquée par un rougissement progressif du mélange. Après 3 h de chauffage sous reflux et agitation, on chasse le sulfure de carbone et on ajoute au résidu quelques cm³ de l'amine aromatique entrant dans la composition de l'aminobuténethione escomptée. Au bout de 10 mn de contact le résidu pâteux rougeâtre est extrait plusieurs fois au benzène bouillant. Les extraits benzéniques sont lavés par une solution d'acide chlorhydrique pour éliminer l'excès d'amine, puis par de l'eau jusqu'à neutralité. La solution benzénique est enfin séchée sur sulfate de sodium, concentrée et chromatographiée sur alumine. On recueille des composés bien cristallisés dont les spectres d'absorption infrarouge et les points de fusion sont identiques à ceux des composés correspondants obtenus par action des amines sur les acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques.

Les rendements indiqués sont calculés par rapport à l'aminobuténone. Les rendements en composés 6, difficilement reproductibles, se situent entre 8 et 26 %.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'anilino-3 phényl-1 butène-2 thione-1 3a.

On fait barboter de l'hydrogène sulfuré, pendant 4 h, dans une solution éthanolique (150 cm³) d'anilino-3 phényl-1 butène-2 thione-1 (0,3 g) maintenue en ébullition. On chasse l'éthanol puis on chromatographie le résidu dissous dans du benzène. Par élution avec un mélange d'éther de pétrole et de benzène, on recueille 0,1 g d'aminobutènethione n'ayant pas réagi, puis, par élution au benzène, on isole 0,03 g d' α -(phényl-6 méthyl-4 thiopyranylidène-2) thioacétophénone fondant à 202-204°C. Le rendement de la transformation est de 17 %.

3 - Réaction de β -dithiones avec les amines aromatiques.

Action du pentasulfure de phosphore sur les aryl-1 butanediones-1,3

2 g de benzoylacétone en solution dans environ 50 cm³ de sulfure de carbone et 3 g de pentasulfure de phosphore sont chauffés sous reflux et agitation pendant 3 h. Le mélange réactionnel se colore progressivement en rouge-orangé. On chasse le sulfure de carbone par distillation.

a) - Mise en évidence de l'ion dithiolylium.

Le résidu pâteux est recouvert de 50 cm³ d'acide acétique et de 10 cm³ d'acide perchlorique à 70 % (d = 1,67). On chauffe progressivement au bain-marie pour achever la réaction et dissoudre le sel formé. On filtre à chaud sur verre fritté. Après refroidissement on dilue le filtrat avec de l'oxyde d'éthyle. Il précipite des cristaux de perchlorate de méthyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium 5 fondant à 114-115°C, après purification par cristallisation dans un mélange acide acétique - acétate de butyle (¹⁴), (¹⁵) : F = 115-116°C. Le rendement de la réaction est de 30 %.

b) - Réaction avec les arylamines :

" Mode opératoire C ". 2 g d'arylbutanedione-1,3 sont traités comme précédemment jusqu'à l'obtention du résidu pâteux après élimination du sulfure de carbone. On ajoute un excès d'arylamine en solution dans 150 cm³ de benzène. Par chauffage au bain-marie et agitation énergique, la solution benzénique se colore rapidement en rouge-brun intense. Cette solution est lavée par de l'acide chlorhydrique dilué, puis par de l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium, concentrée et enfin chromatographiée sur alumine. Par élution avec un mélange benzène-éther de pétrole, on recueille d'abord l'aminobutènethione 3, puis par élution avec du benzène le produit 6.

Les rendements indiqués sont calculés par rapport à l'arylbutanedione. Les rendements en composés 6 varient entre 15 et 20 %.

Action de l'hydrogène sulfuré sur la benzoylacétone, puis condensation de l'aniline sur le composé résultant.

Une solution de 2,5 g de benzoylacétone dans 100 cm³ d'éthanol est refroidie à -10°C. On envoie un courant d'hydrogène sulfuré pendant 2 h et un courant d'acide chlorhydrique pendant 3 h. Après une nuit de repos à -20°C, on laisse revenir la solution à la température du laboratoire. On ajoute progressivement un grand excès d'aniline (environ 70 g) en solution dans du benzène, en agitant. A la fin de la réaction, on lave abondamment la solution benzénique à l'eau pour éliminer le chlorhydrate d'aniline. La solution brune est séchée sur sulfate de sodium, concentrée et chromatographiée sur alumine. Par élution au benzène, on recueille une solution rouge-brun renfermant l'anilino-3 phényl-1 butène-2 thione-1 impure. Le spectre de RMN de ce composé est identique à celui de l'aminobutènethione préparée par ailleurs. En poursuivant l'élution au benzène, la solution violette, plus fixée, fournit le composé 6. Les rendements, faibles, n'ont pu être calculés par suite de la difficulté d'isoler les produits formés à l'état pur.

Action de l'acide perchlorique sur l'acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique 1.

A une suspension de 1 g d'acide 1 fraîchement préparé dans 50 cm³ d'acide acétique, on ajoute sous agitation 2 cm³ d'acide perchlorique à 70 %. On chauffe sous reflux quelques minutes jusqu'à dissolution. La solution est concentrée sous pression réduite à un tiers de son volume initial. Après addition d'acétate de butyle, on obtient des cristaux vert-gris fondant à 115°C. Les caractéristiques de ce composé et d'un échantillon authentique de perchlorate de méthyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium sont identiques. Le rendement de la réaction est quantitatif.

Les Tableaux IV, V, VI et VII rassemblent respectivement les aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1, les spectres de RMN des aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1, les aryl-1 arylamino-3 butène-2 ones-1 et les spectres de RMN des aryl-1 arylamino-3 butène-2 ones-1. Dans le Tableau IV les modes de préparation sont désignés par les lettres A, B et C mentionnées dans la partie expérimentale.

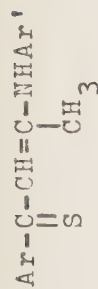
TABLEAU IV - ARYL-1 ARYLAMINO-3 BUTENE-2 THIONES-1

IV a : Phényl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1



Composé	F°C	Mode de préparation Rdt. %	Analyse
<u>3a</u> Ar' = C ₆ H ₅	129-130	A : 11 B : 18 C : 8	C ₁₆ H ₁₅ NS Calc. % : C 75,84 H 5,97 N 5,53 S 12,65 Tr. 75,81 6,05 5,60 11,94
<u>3b</u> Ar' = m-CH ₃ OC ₆ H ₄	108-111	A : 23	C ₁₇ H ₁₇ NOS Calc. % : C 72,05 H 6,05 N 4,94 S 11,31 Tr. 71,89 6,21 4,56 11,50
<u>3c</u> Ar' = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	160-161	A : 32	C ₁₇ H ₁₇ NOS Calc. % : C 72,05 H 6,05 N 4,94 S 11,31 Tr. 71,63 6,09 5,00 11,14
<u>3d</u> Ar' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	103-104,5	A : 17 B : 19	C ₁₇ H ₁₇ NS Calc. % : C 76,36 H 6,41 Tr. 76,30 6,46
<u>3e</u> Ar' = m-CH ₃ C ₆ H ₄	108-109	A : 21	C ₁₇ H ₁₇ NS Calc. % : C 76,36 H 6,41 N 5,24 S 11,99 Tr. 76,19 6,43 4,99 11,46
<u>3f</u> Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	155-157	A : 58	C ₁₇ H ₁₇ NS Calc. % : C 76,36 H 6,41 N 5,24 S 11,99 Tr. 76,48 6,52 5,29 11,75

IV b - Aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1



3g à 3m

Composé	F°C	Mode de préparation Rdt%	Analyse
<u>3g</u> Ar = o-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	118	A : 7 B : 4,2 C : 3	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ S Calc. % : C 68,07 H 6,11 Tr. 60,07 6,12
<u>3h</u> Ar = o-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	135-137	A : 6 B : 6,3	C ₁₈ H ₁₉ NOS Calc. % : C 72,69 H 6,44 Tr. 72,40 6,31 72,57 6,59
<u>3i</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = C ₆ H ₅	142 113-114	A : 9 B : 3,5	C ₁₇ H ₁₇ NOS Calc. % : C 72,05 H 6,05 Tr. 72,35 6,34 72,19 6,13
<u>3j</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	113-114	B : 16	C ₁₈ H ₁₉ NOS Calc. % : C 72,69 H 6,44 Tr. 72,59 6,42
<u>3k</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = m-CH ₃ C ₆ H ₄	75-77	B : 13,2	C ₁₈ H ₁₉ NOS Calc. % : C 72,69 H 6,44 Tr. 72,71 6,59
<u>3l</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	185	A : 30 B : 23	C ₁₈ H ₁₉ NOS Calc. % : C 72,69 H 6,44 N 4,71 S 10,78 Tr. 72,68 6,53 4,82 10,45 72,55 6,42 10,22
<u>3m</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	161-163	A : 37	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ S Calc. % : C 68,07 H 6,11 N 4,47 S 10,23 Tr. 68,83 6,10 4,30 10,13 68,54 6,35

TABLEAU V - SPECTRES DE RMN DES ARYL-1 ARYLAMINO-3 BUTENE-2 THIONES-1



	Groupements méthyle					NH	Ar et Ar'
	$\begin{array}{c} =\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃ (Ar')	CH ₃ O(Ar)	CH ₃ O(Ar')	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}- \\ \end{array}$		
<u>3a</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = C ₆ H ₅	2,17 (s)				6,72 (s)	15,9 (s.e.)	7,13-7,60 (m) 3 H de Ar (méta et para) 5 H de Ar' 7,70-7,96 (m) 2 H de Ar (ortho)
<u>3b</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = m-CH ₃ OC ₆ H ₄	2,23 (s)			3,83 (s)	6,72 (s)	15,6 (s.e.)	6,75-7,58 (m) 3 H de Ar (méta et para) 4 H de Ar' 7,66-7,89 (m) 2 H de Ar (ortho)
<u>3c</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	2,16 (s)			3,82 (s)	6,69 (s)	15,8 (s.e.)	6,90(d) (AB, J = 9 Hz) 7,08-7,55 (m) 2 H de Ar' (ortho de OCH ₃) 3 H de Ar (méta et para) 2 H de Ar' 7,66-7,90 (m) 2 H de Ar (ortho)

<u>3d</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	2,07 (s)	2,37 (s)				6,76 (s)	16,1 (s.e.)	7,15-7,56 (m) 7,66-7,95 (m)	3 H de Ar (méta et para) 4 H de Ar' 2 H de Ar (ortho)
<u>3e</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = m-CH ₃ C ₆ H ₄	2,22 (s)	2,40 (s)				6,72 (s)	16,1 (s.e.)	6,05-7,60 (m) 7,60-8,01 (m)	3 H de Ar (méta et para) 4 H de Ar' 2 H de Ar (ortho)
<u>3f</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	2,16 (s)	2,35 (s)				6,68 (s)	15,0 (s.e.)	7,13-7,48 (m) 7,17 (s) 7,66-7,90 (m)	3 H de Ar (méta et para) 4 H de Ar' 2 H de Ar (ortho)
<u>3g</u> Ar = o-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	2,65 (s)			3,46 (s)	3,71 (s)	6,30 (s)	15,0 (s.e.)	6,66-7,50 (m)	8 H de Ar et Ar'
<u>3h</u> Ar = o-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	2,23 (s)	2,66 (s)		3,43 (s)		6,31 (s)	16,1 (s.e.)	6,63-7,58 (m)	8 H de Ar et Ar'

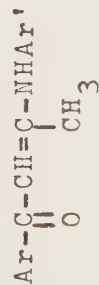
Spectres de RMN des aryl-1 arylamino-3 butène-2 thiones-1 (suite).



3

<u>3i</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = C ₆ H ₅	2,20 (s)		3,84 (s)		6,71 (s)	16,1 (s.e.)	6,80 et 7,85 (AB, J = 9 Hz) 7,16-7,58 (m)	4 H de Ar 5 H de Ar'
<u>3j</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	2,06 (s)	2,35 (s)	3,32 (s)		6,74 (s)	15,80 (s.e.)	6,89 et 7,87 (AB, J = 9 Hz) 7,09-7,41 (m)	4 H de Ar 4 H de Ar'
<u>3k</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = m-CH ₃ C ₆ H ₄	2,19 (s)	2,37 (s)	3,82 (s)		6,70 (s)	16,0 (s.e.)	6,88 et 7,84 (AB, J = 9 Hz) 7,00-7,50 (m)	4 H de Ar 4 H de Ar'
<u>3l</u> Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	2,19 (s)	2,38 (s)	3,84 (s)		6,71 (s)	15,9 (s.e.)	7,19 (s) 7,77 et 7,02 (AB, J = 9 Hz)	4 H de Ar' 4 H de Ar

TABEAU VI - ARYL-1 ARYLAMINO-3 BUTENE-2 ONES-1



8

Composé	F ^o C Références	Rdt. %	Analyse
<u>8a</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = C ₆ H ₅	110 (12)	85	C ₁₆ H ₁₅ NO Calc. % : C 80,98 H 6,37 N 5,90 Tr. 80,91 6,27 6,03
<u>8d</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	88	79	C ₁₇ H ₁₇ NO Calc. % : C 81,24 H 6,82 N 5,57 Tr. 81,32 7,02 5,50
<u>8f</u> Ar = C ₆ H ₅ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	93 (20)	80	
<u>8g</u> Ar = o-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	90	78	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ Calc. % : C 72,70 H 6,44 N 4,71 Tr. 72,27 6,57 4,97
<u>8h</u> Ar = o-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	Huile	70	N'a pu être cristallisée

... / ...

Aryl-1 arylamino-3 butène-2 ones-1 (suite).



8

<u>8i</u>	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = C ₆ H ₅	111-112 (13)	80	
<u>8j</u>	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	112	81	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ Calc. % : C 76,84 H 6,80 N 4,98 Tr. 76,53 6,77 5,13
<u>8k</u>	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = m-CH ₃ C ₆ H ₄	79	75	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ Calc. % : C 76,84 H 6,80 N 4,98 Tr. 76,68 6,92 5,13
<u>8l</u>	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	138	95	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ Calc. % : C 76,84 H 6,80 N 4,98 Tr. 77,14 6,87 4,89

TABLEAU VII - SPECTRES DE RMN DES ARYL-1 ARYLAMINO-3 BUTENE-2 ONES-1



	Groupements méthyle				NH		Ar et Ar'
	$\begin{array}{c} =\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃ (Ar')	CH ₃ O(Ar)	CH ₃ O(Ar')			
8a Ar = C ₆ H ₅ Ar' = C ₆ H ₅	2,05 (s)				5,87 (s)	13,2 (s.e.)	7,13-7,58 (m) 3 H de Ar (méta et para) 5 H de Ar' 2 H de Ar (ortho)
8d Ar = C ₆ H ₅ Ar' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	1,98 (s)	2,33 (s)			5,92 (s)	13,0 (s.e.)	7,08-7,66 (m) 3 H de Ar (méta et para) 4 H de Ar' 2 H de Ar (ortho)
8f Ar = C ₆ H ₅ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	1,97 (s)	2,23 (s)			5,83 (s)	13,15 (s.e.)	7,00 (s) 4 H de Ar' 7,12-7,54 (m) 3 H de Ar (méta et para) 7,64-8,10 (m) 2 H de Ar (ortho)

Spectres de RMN des aryl-1 arylamino-3 butène-2 ones-1 (suite).



<u>8g</u>	Ar = o-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	1,98 (s)		3,84 (s)	3,73 (a) (s)	5,83 (s)	12,95 (s.e.)	6,75-7,86 (m)	4 H de Ar 4 H de Ar'
<u>8i</u>	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = C ₆ H ₅	2,06 (s)		3,77 (s)		5,85 (s)	13,12 (s.e.)	6,91 et 7,94 (AB, J = 8,5 Hz) 7,10-7,51 (m)	4 H de Ar 5 H de Ar'
<u>8j</u>	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = o-CH ₃ C ₆ H ₄	1,97 (s)	2,33 (s)	3,82 (s)		5,89 (s)	12,93 (s.e.)	6,93 et 7,96 (AB, J = 8,5 Hz) 7,07-7,40 (m)	4 H de Ar 4 H de Ar'
<u>8k</u>	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = m-CH ₃ C ₆ H ₄	2,09 (s)	2,32 (s)	3,81 (s)		5,84 (s)	13,66 (s.e.)	6,91 et 7,92 (AB, J = 9 Hz) 6,90-7,30 (m)	4 H de Ar 4 H de Ar'
<u>8l</u>	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar' = p-CH ₃ C ₆ H ₄	2,06 (s)	2,31 (s)	3,81 (s)		5,84 (s)	13,35 (s.e.)	6,92 et 7,94 (AB, J = 8,5 Hz) 7,10 (s)	4 H de Ar 4 H de Ar'

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) S. H. CHASTON, S. E. LIVINGSTONE, T. N. LOCKYER, V. A. PICKLES et J. S. SHANNON, Austral. J. Chem., 1965, 18, 673.
- (²) S. K. MITRA, J. indian chem. Soc., 1933, 10, 71.
- (³) M. DEMUYNCK et J. VIALLE, Bull. Soc. chim., 1967, p. 2748.
- (⁴) L. M. JACKMANN, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, 1962.
- (⁵) M. L. FILLEUX-BLANCHARD, H. DURAND, M. T. BERGEON, F. CLESSE, H. QUINIOU et G. J. MARTIN, J. Mol. structure, 1969, 3, 351.
- (⁶) J. L. BURDETT et M. T. ROGERS, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 2105.
- (⁷) R. L. LINTVEDT et H. F. HOLTZCLAW Jr., J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2713.
- (⁸) S. J. RHOADS, J. org. Chem., 1966, 31, 171.
- (⁹) G. KLOSE, Ph. THOMAS, E. UHLEMANN et J. MARKI, Tetrahedron, 1966, 22, 2695.
- (¹⁰) D. PAQUER, Thèse Caen, 1968.
- (¹¹) Z. REYES et R. M. SILVERSTEIN, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 6357.
- (¹²) L. CLAISEN, Chem. Ber., 1926, 59, 147.
- (¹³) E. BESTHORN et JAEGLE, Chem. Ber., 1894, 27, 910.
- (¹⁴) D. LEAVER, W. A. H. ROBERTSON et D. M. McKINNON, J. chem. Soc. (London), 1962, p. 5104.

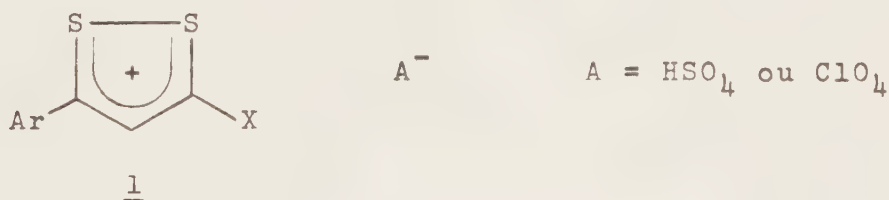
- (¹⁵) H. BEHRINGER et A. GRIMM, Ann. Chem., 1965, 682, 188.
- (¹⁶) A. VOGEL, Pratical Organic Chemistry, 3ème édition, LONGMANS (London), 1962 865.
- (¹⁷) BLOCH, v.KOSTANECKI, Chem. Ber., 1900, 33, 1998.
- (¹⁸) SACHS, HEROLS, Chem. Ber., 1907, 40, 2718.
- (¹⁹) J. P. GUEMAS, communication personnelle.
- (²⁰) O. FISCHER, G. SCHEIBE, P. MERKEL et R. MÜLLER, J. Prakt. Chem., 1919, 100, 91.
- (²¹) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1919, p. 127.
- (²²) F. CLESSE, communication personnelle.

CHAPITRE III

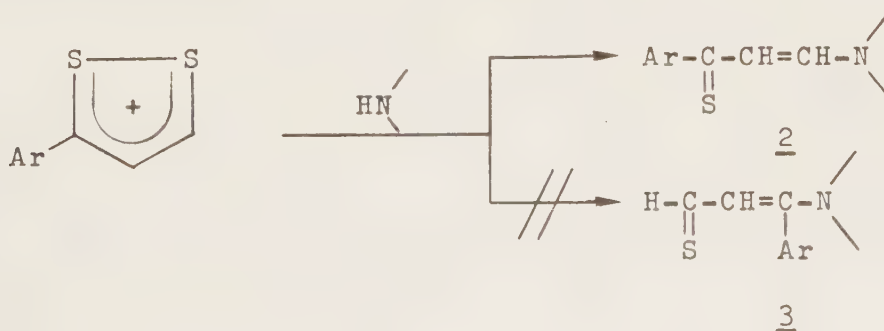
ARYLAMINO-3 DIARYL-1,3 PROPENE-2 THIONES-1

1 - Introduction.

Plusieurs publications ont traité de l'action des amines aliphatiques ou aromatiques sur les sels d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium 1 :



a) - Lorsque $X = \text{H}$, les amines primaires ou secondaires, aliphatiques, aromatiques ou mixtes se condensent sur les sels 1 (¹) à (⁴). L'élimination d'un proton accompagnée de l'ouverture du cycle dithiolique, avec perte d'un atome de soufre, conduit à des amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1 2 :



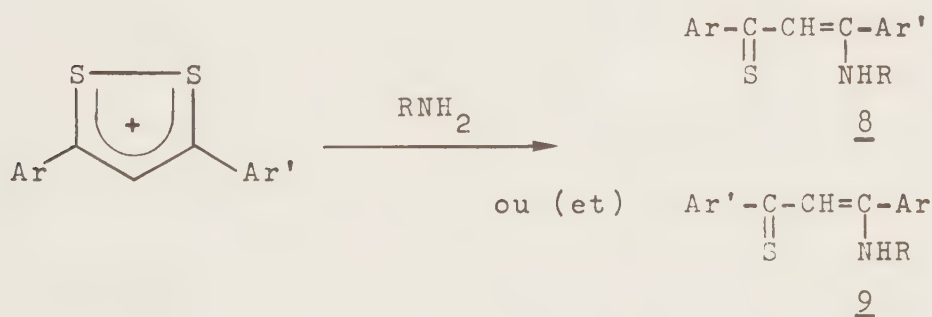
Dans tous les cas on n'isole qu'un seul composé. En particulier, il ne semble pas se former d'amino-3 aryl-3 propène-2 thial 3.

Il n'a été isolé aucun composé témoignant d'une réaction directe entre les amines tertiaires et les sels 1. En milieu hy-

Pour obtenir les aminopropènethiones 5, on peut s'adresser à la réaction des amines sur les acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques ou à l'action du pentasulfure de phosphore sur les amino-3 aryl-1 butène-2 ones-1 (chapitre II).

c) - Lorsque X est un radical aromatique, on obtient normalement l'aminopropènethione : le seul exemple de sel traité relatif à Ar = X = C₆H₅ étant symétrique conduisait à des amino-3 diphényl-1,3 propène-2 thiones-1 de structure non ambiguë ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾.

A la suite des travaux relatés, il nous a paru intéressant d'opposer des amines à des cations dithiole-1,2 ylium substitués par des radicaux arylés de nature différente sur les carbones 3 et 5 afin d'obtenir des renseignements sur la densité électronique au voisinage de ces atomes.

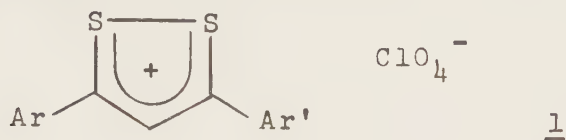


Après avoir essayé d'établir les structures des aminopropènethiones du type 8 ou 9 au moyen de recoupements chimiques, nous les avons finalement déduites de leurs spectres de RMN par comparaison avec les spectres de RMN d'aminopropènethiones déjà décrites. La recherche de renseignements RMN nous a aussi amené à faire réagir les amines sur quelques sels de dithiolylium symétriquement substitués.

2 - Réactions d'arylamines avec les perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium.

En 1965, BEHRINGER et GRIMM ⁽⁸⁾ ont obtenu le chlorure de diphényl-3,5 dithiole-1,2 ylium en faisant réagir du pentasulfure de phosphore sur le dibenzoylméthane puis en traitant le mélange obtenu par de l'acide chlorhydrique dilué. Nous avons utilisé une variante de ce procédé : on traite la β -dicétone par le

Perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium.



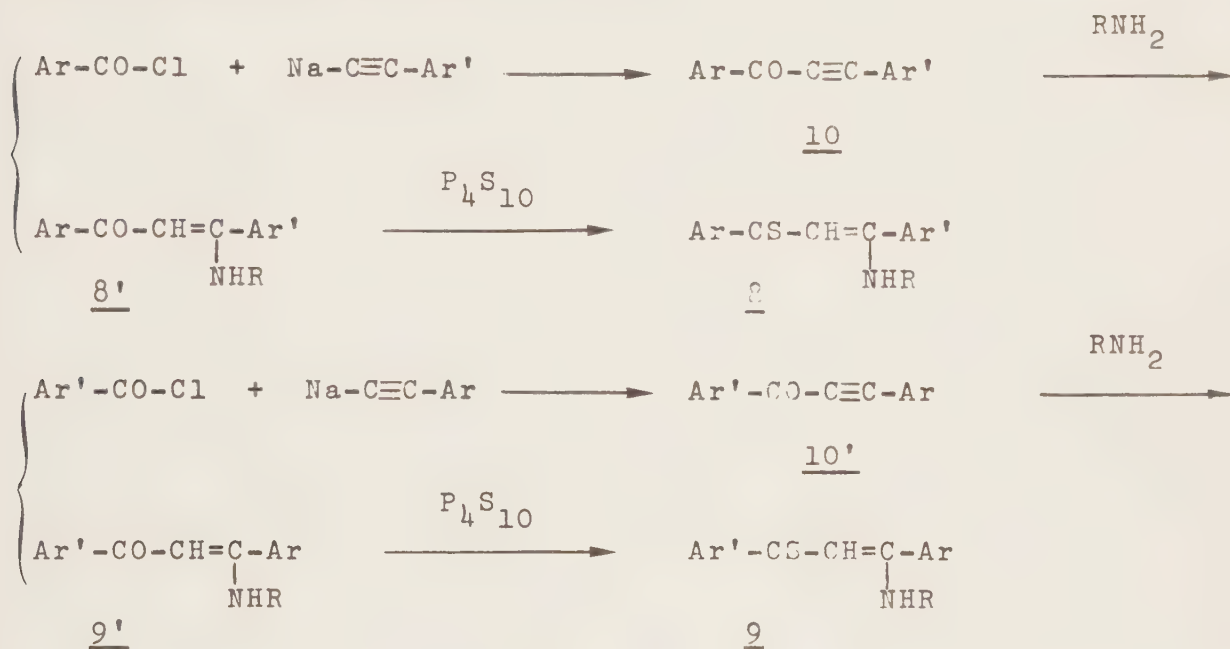
Composés décrits	Ar	Ar'	F°C, Réf.	Rdt%
<u>1a</u>	phényle	phényle	260-262 (7) 258-259	71
<u>1b</u>	p-Chlorophényle	phényle	227-229	54
<u>1c</u>	p-Chlorophényle	p-chlorophényle	268-271	72
<u>1d</u>	p-Anisyle	phényle	195-197	81
<u>1e</u>	p-Anisyle	p-chlorophényle	224-227	80
<u>1f</u>	p-Anisyle	p-anisyle	285-287	89
<u>1g</u>	p-Nitrophényle	phényle	210	45
<u>1h</u>	Thiényle-2'	phényle	243-245	88
<u>1i</u>	Thiényle-2'	p-chlorophényle	245	70
<u>1j</u>	Thiényle-2'	p-anisyle	196-198	83
<u>1k</u>	Thiényle-2'	thiényle-2'	247-249	73

Le sel de dithiolylium ainsi obtenu réagit sur l'arylamine, en solution éthanolique. Après élimination de l'éthanol, la solution benzénique d'aminopropènethione(s) est chromatographiée sur alumine désactivée par 5 % d'eau.

Sur les sept sels de dithiolylium dissymétriquement substitués en 3 et 5, opposés à la p-toluidine, cinq fournissent une seule aminopropènethione. Le perchlorate d'anisyl-3 phényl-5 dithiolylium fournit un mélange de deux aminopropènethiones isomères que nous avons effectivement isolées. Nous n'avons pu séparer les deux aminopropènethiones dérivées du perchlorate d'anisyl-3 p-chlorophényl-5 dithiolylium : le spectre de RMN du mélange révèle toutefois sans ambiguïté deux structures correspondant aux composés attendus.

3 - Action du pentasulfure de phosphore sur les amino-3 diaryl-1,3 propène-2 ones-1.

Nous avons recherché une suite de réactions que nous espérons univoques permettant d'attribuer les structures 8 ou 9 aux aminopropènethiones obtenues :

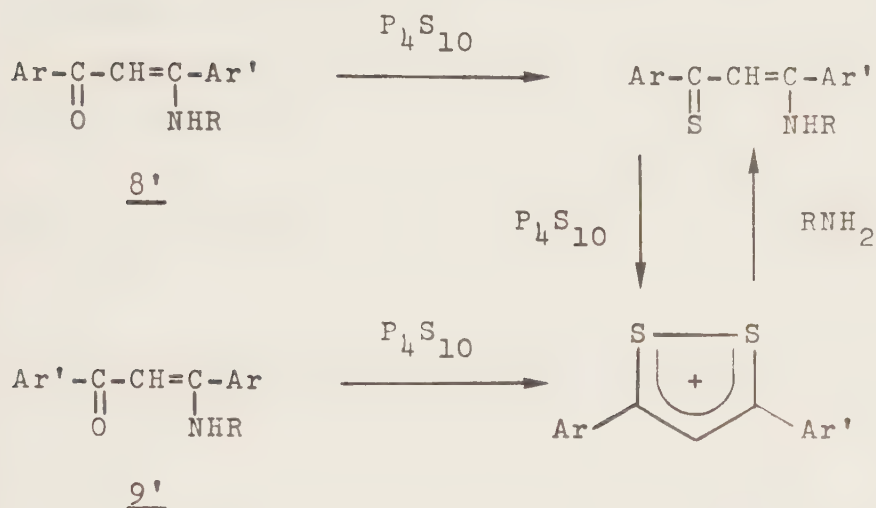


En réalité avec les couples Ar / Ar' de substituants
suivants :

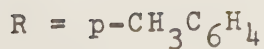
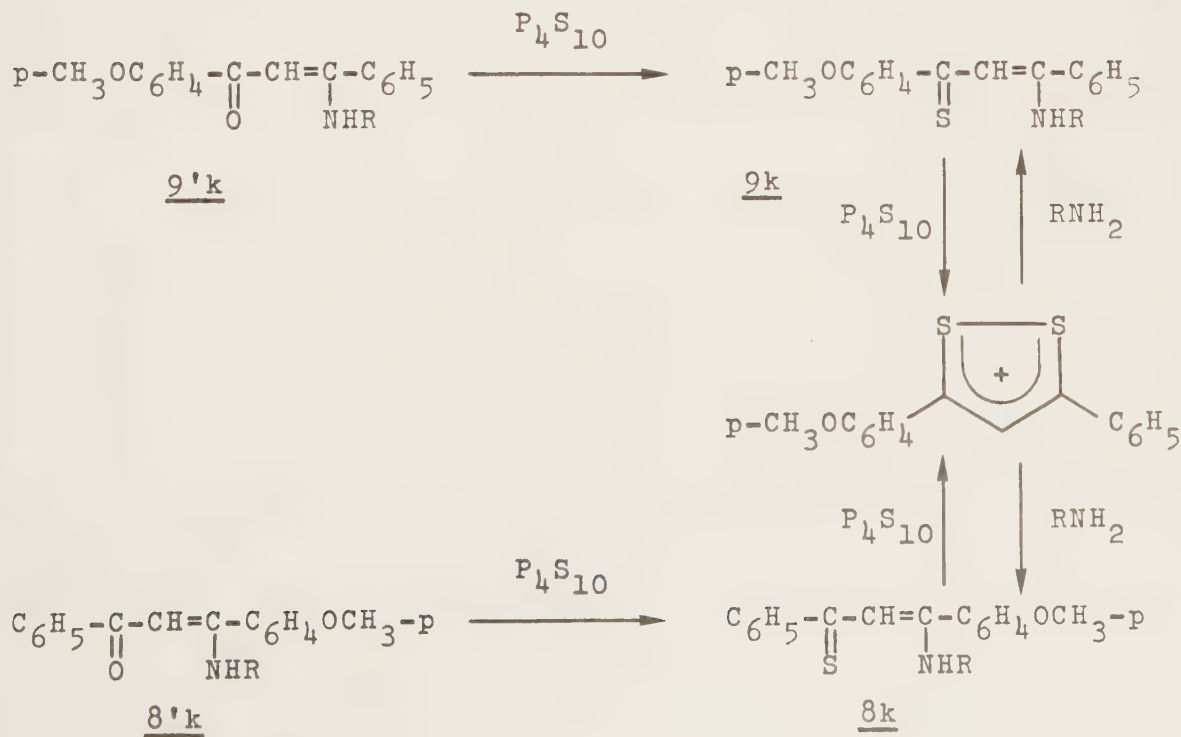
Ar	Ar'
p-chlorophényle	phényle
thiényl-2	phényle
thiényl-2	p-anisyle

nous observons que la sulfuration par le pentasulfure de phosphore fournit exclusivement l'aminopropènethione 8 aussi bien à partir de l'aminopropénone 9' que de l'aminopropénone 8'. De plus, l'aminopropènethione obtenue est celle fournie par réaction de l'arylamine sur le sel de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium correspondant. On pouvait alors logiquement prévoir l'intervention du cation dithiolylium comme réactif intermédiaire de la sulfuration des aminopropénones : effectivement l'addition d'acide perchlorique provoque la précipitation de perchlorate de diaryl-3,5 dithiolylium dans le milieu réactionnel.

Le schéma suivant traduit les réactions observées :

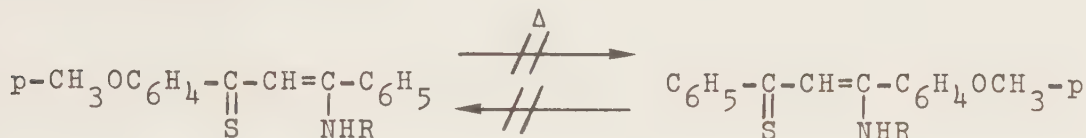


Le comportement des aminopropénones 8'k et 9'k avec les substituants : Ar = p-CH₃OC₆H₄, Ar' = C₆H₅, R = p-CH₃C₆H₄ est différent. La sulfuration, par le pentasulfure de phosphore, de l'un et l'autre composé conduit au mélange des deux aminopropénethiones isomères, la p-anisyl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 étant en quantité prépondérante :



Rappelons que l'action directe de la p-toluidine sur le perchlorate de p-anisyl-3 phényl-5 dithiolylium conduit au même résultat que ci-dessus.

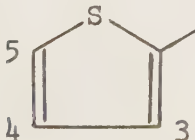
Nous avons vérifié qu'il ne se produit pas d'isomérisation thermique :



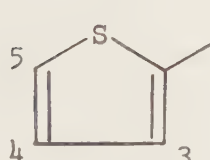
L'isomérisation ne se produit que par chauffage de la solution de l'une ou l'autre aminopropènethione ci-dessus en présence de pentasulfure de phosphore.

4 - Structure des amino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1 à partir des spectres de RMN.

Les spectres de RMN des aminopropènethiones 2 : Ar-CS-CH=CH-NHC₆H₄CH₃-p publiés antérieurement ⁽⁴⁾ nous fournissent les renseignements suivants relatifs au noyau aromatique Ar directement lié au thiocarbonyle :

		$\delta \times 10^6$	
Ar = C ₆ H ₅ <u>2a</u>	(4)	(m) 7,22 à 7,54	: 2 H méta et 1 H para
		(m) 7,69 à 7,94	: 2 H ortho
Ar = p-ClC ₆ H ₄ (p. 59) <u>2b</u>		(d) 7,29	: 2 H méta
		(d) 7,73	: 2 H ortho
Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ (4) <u>2c</u>		(d) 6,87	: 2 H méta
		(d) 7,85	: 2 H ortho
Ar =  (9) <u>2d</u>		(q) 7,04	: H en position 4
		(q) 7,50	: H en position 5
		(q) 7,65	: H en position 3

Les spectres de RMN des aminopropènethiones 8
 $\text{Ar-CS-CH=C(Ar')-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$ avec $\text{Ar} = \text{Ar}'$ introduisent les signaux relatifs à la partie Ar' faciles à localiser, les signaux du substituant Ar coïncidant assez bien avec ceux des aminopropènethiones 2 ci-dessus :

	$\delta \times 10^6$	
$\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$	{(s) 7,38	: 5 H
$\text{Ar}' = \text{p-ClC}_6\text{H}_4$	{(s) 7,25	: 4 H
$\text{Ar}' = \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(d) 6,79} \\ \text{(d) 7,29} \end{array} \right. \quad J=9 \text{ Hz}$	: 2 H méta : 2 H ortho
$\text{Ar}' = $ 	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(q) 6,93} \\ \text{(q) 7,12} \\ \text{(q) 7,39} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} J_{3,4}=3,8 \text{ Hz} \\ J_{3,5}=1,4 \text{ Hz} \\ J_{4,5}=4,9 \text{ Hz} \end{array} \right.$	: H en position 4 : H en position 3 : H en position 5

On remarque que les signaux relatifs au substituant Ar' sont localisés dans un domaine plus étroit que les signaux correspondants de Ar , en particulier :

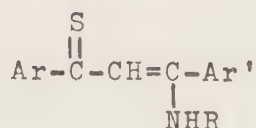
a) Les groupements phényle et p-chlorophényle se manifestent sous forme de singulets en position Ar' alors qu'ils apparaissent respectivement sous la forme de deux multiplets séparés et de deux doublets en position Ar .

b) Lorsque Ar' est un groupement p-anisyle, la distance entre les centres de gravité de ses deux doublets est de $0,5 \cdot 10^{-6}$: cette distance est approximativement de $1 \cdot 10^{-6}$ lorsque le substituant p-anisyle est en position Ar .

c) Les centres de gravité des signaux extrêmes relatifs au groupement thiényl-2' en position Ar' sont séparés par $0,46 \cdot 10^{-6}$ alors que la distance est de $0,69 \cdot 10^{-6}$ en position Ar . Plus caractéristique encore est l'interversion des positions des signaux de H_3 et H_5 . A l'ordre $\text{H}_4, \text{H}_3, \text{H}_5$ (en allant vers les champs décroissants) des positions des signaux du substituant $\text{Ar}' = \text{thiényl-2'}$ s'oppose l'ordre $\text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_3$ du même substituant en position Ar .

Ces remarques permettent d'assigner facilement des structures correctes aux aminopropènethiones rassemblées dans le Tableau suivant.

Arylamino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1

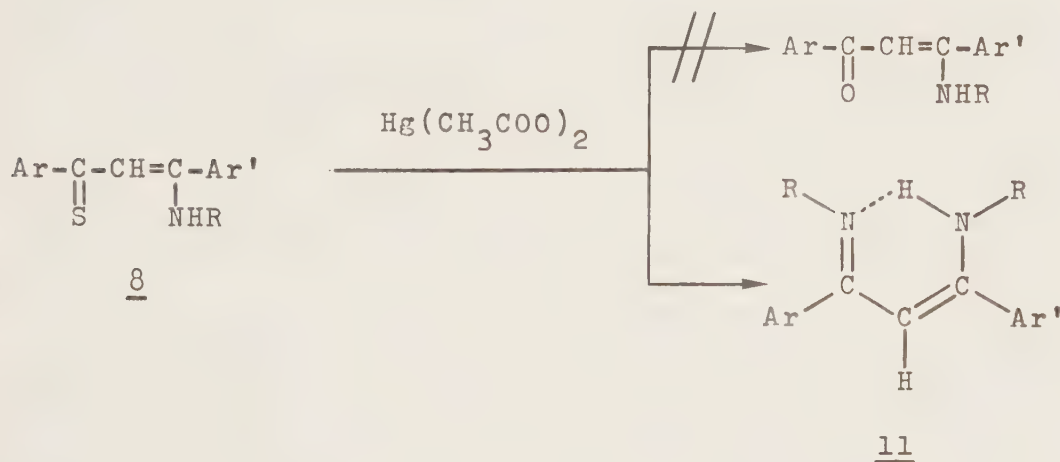


	Ar, Ar'	R	F°C Réf.	Rdt%
<u>8a</u>	Ar = Ar' = phényle	phényle	159-162 (7)	40
<u>8b</u>	Ar = Ar' = phényle	o-anisyle	136	41
<u>8c</u>	Ar = Ar' = phényle	m-anisyle	141	61
<u>8d</u>	Ar = Ar' = phényle	p-anisyle	165 (6)	60
<u>8e</u>	Ar = Ar' = phényle	m-tolyle	145	65
<u>8f</u>	Ar = Ar' = phényle	p-tolyle	168-169 (6)	
<u>8g</u>	Ar = Ar' = p-chlorophényle	p-tolyle	143	54
<u>8h</u>	Ar = Ar' = p-anisyle	p-tolyle	147	74
<u>8i</u>	Ar = Ar' = thiényle-2'	p-tolyle	144	59
<u>8j</u>	Ar = p-chlorophényle Ar' = phényle	p-tolyle	158-161	63
<u>8k</u>	Ar = phényle Ar' = p-anisyle	p-tolyle	123-124	16
<u>9k</u>	Ar = p-anisyle Ar' = phényle	p-tolyle	165-168	30
<u>8l</u>	Ar = p-anisyle Ar' = p-chlorophényle	p-tolyle	128-129 mélange	59
<u>9l</u>	Ar = p-chlorophényle Ar' = p-anisyle	p-tolyle		
<u>8m</u>	Ar = p-nitrophényle Ar' = phényle	p-tolyle	160	56
<u>8n</u>	Ar = thiényle-2' Ar' = phényle	p-tolyle	148-150	67
<u>8o</u>	Ar = thiényle-2' Ar' = p-chlorophényle	p-tolyle	173-175	70
<u>8p</u>	Ar = thiényle-2' Ar' = p-anisyle	p-tolyle	152-153	74

global
= 46

5 - Essais d'oxydation des amino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1.

Nous avons essayé d'oxyder les aminopropènethiones par l'acétate mercurique en solution acétique. Nous n'avons pas isolé les aminopropénones attendues; nous avons obtenu en quantité très faible des composés qui semblent être des N-aryl arylimino-3 diaryl-1,3 propénamines-1 11.



Pour Ar = R = C₆H₅

Spectre RMN :

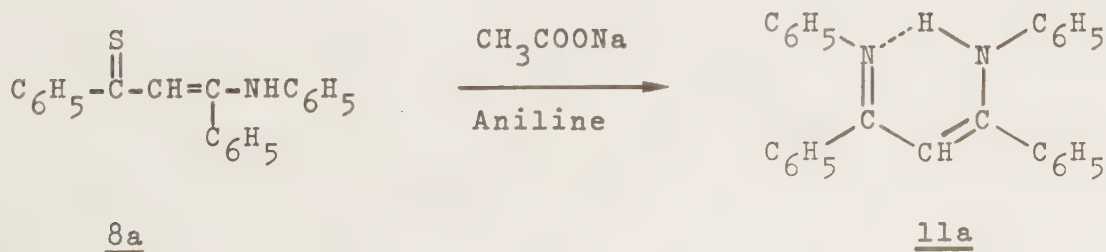
H éthylénique

δ = 5,38.10⁻⁶ (s)

H aminé chélaté

δ = 13,03.10⁻⁶ (singulet élargi)

Cette réaction peut s'expliquer en admettant qu'une partie du composé de départ se dégrade en régénérant l'amine; celle-ci se condense sur le composé 8 avec élimination d'hydrogène sulfuré. Effectivement l'anilino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1, en solution dans l'acide acétique, en présence d'acétate de sodium, réagit sur l'aniline conduisant à l'imino-propénamine correspondante 11a avec un rendement de 20 %.



6 - Conclusions.

Nous avons opposé des arylamines aux perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium. Nous avons combiné par couple Ar / Ar' les substituants suivants : phényle, p-chlorophényle, p-anisyle, thiényl-2'. La combinaison du radical thiényl-2' avec les autres substituants conduit à une seule aminopropènethione par couple de substituants, le radical thiényl-2' occupant toujours la position Ar liée au thiocarbonyle. Il en est de même pour le couple phényle / p-chlorophényle. La combinaison du groupement p-anisyle avec les substituants phényle et p-chlorophényle fournit un couple d'aminopropènethiones isomères par sel de dithiolylium.

Le substituant p-nitrophényle n'a été couplé qu'avec le substituant phényle : le sel de dithiolylium correspondant, opposé à la p-toluidine ne produit qu'une seule aminopropènethione, le radical p-nitrophényle occupant la position Ar.

La sulfuration par le pentasulfure de phosphore, des couples d'aminopropénones isomères $\text{Ar-CO-CH=C(Ar')-NHR}$ et $\text{Ar'-CO-CH=C(Ar)-NHR}$ conduit à des résultats identiques à ceux fournis par action des arylamines sur les sels de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium. Aux mêmes exceptions près, nous n'isolons qu'une aminopropènethione par couple d'aminopropénones. Le résultat s'explique bien par la formation intermédiaire du cation dithiolylium. Nous avons pu effectivement caractériser ce cation dans les mélanges réactionnels d'aminopropénone et de pentasulfure de phosphore, et aussi obtenir son sel par action du pentasulfure de phosphore sur les aminopropènethiones.

En RMN, l'observation la plus caractéristique est le tassement des signaux du groupement Ar' lié au carbone 3 par rapport aux signaux plus étalés du substituant Ar lié au carbone 1. Ceci semble dû à l'empêchement stérique qui exclut Ar' de la conjugaison ou en tout cas, ne lui permet de se conjuguer que faiblement avec le reste de la molécule.

De même que les aminopropènethiones dérivant d'une arylamine décrites antérieurement, les aminopropènethiones étudiées montrent une forte chélation par le soufre de l'hydrogène lié à l'azote ($15,1$ à $15,8 \cdot 10^{-6}$). Cette chélation entraîne la disposition cis du radical Ar' lié au carbone 3 et de l'hydrogène lié au carbone 2 par rapport à la liaison éthylénique.

Les résultats sont rassemblés en partie expérimentale dans les Tableaux I à VI.

PARTIE EXPERIMENTALE

Diaryl-1,3 propanediones-1,3.

Les β -dicétones ont été préparées par la méthode de CLAISEN : action des arylméthylcétones sur les esters arylcarboxyliques en présence d'éthylate de sodium.

Diphényl-1,3 propanedione-1,3 : Cristaux jaunes fondant à 77-78°C (¹⁰).

p-Chlorophényl-1 phényl-3 propanedione-1,3 : Cristaux jaune-pâle fondant à 89°C (¹¹).

Di-p-chlorophényl-1,3 propanedione-1,3 : Cristaux jaunes fondant à 159°C (¹²).

p-Anisyl-1 phényl-3 propanedione-1,3 : Cristaux jaunes fondant à 130-131°C (¹¹).

p-Anisyl-1 p-chlorophényl-3 propanedione-1,3 : Cristaux jaune-pâle fondant à 118°C (¹³).

Di-p-anisyl-1,3 propanedione-1,3 : Cristaux jaunes fondant à 114°C (¹²), (¹⁴).

Thiényl-2':1 phényl-3 propanedione-1,3 : Cristaux blancs fondant à 80°C (¹⁵).

Thiényl-2':1 p-chlorophényl-3 propanedione-1,3 : Cristaux jaune-pâle fondant à 128-129°C (¹³).

Thiényl-2':1 p-anisyl-3 propanedione-1,3 : Cristaux jaune-clair fondant à 123°C. Rdt = 40 %.

Analyse : $C_{14}H_{12}O_3S$: Calc. % : C 64,59 H 4,64 S 12,32
Tr. 64,40 4,70 12,52

Dithiényl-2':1,3 propanedione-1,3 : Cristaux jaunes fondant à 99-100°C (¹⁵).

p-Nitrophényl-1 phényl-3 propanedione-1,3. (¹¹), (¹⁶).

Elle a été obtenue par action du méthanolate de sodium sur la dibromo-2,3 p-nitrophényl-3 phényl-1 propanone-1 suivie de l'hydrolyse acide du dérivé méthoxylé.

Cristaux jaunes fondant à 160°C.

Perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium-(composés la à lk).

2 g de β -dicétone, 1 à 1,25 g d'acétophénone et 4 g de pentasulfure de phosphore, dans 50 cm³ de sulfure de carbone, sont chauffés sous reflux et agitation pendant 2 h. On chasse le sulfure de carbone par distillation. Après addition de 50 cm³ d'acide acétique et de 25 cm³ d'acide perchlorique à 70 % ($d = 1,67$) au résidu de la distillation, le mélange est porté à ébullition pendant 15 mn. La suspension résultante est filtrée et le filtrat est dilué par de l'eau. Les cristaux jaunes formés sont essorés et recristallisés dans l'acide acétique.

Le Tableau I rassemble les renseignements relatifs aux sels de dithiolylium obtenus (les rendements indiqués sont calculés à partir des β -dicétones).

On obtient aussi les perchlorates de diaryl-3,5 dithiolylium à partir des diaryl-1,3 propynones et des benzylidène acétophénones selon le même mode de préparation que celui décrit à partir des β -dicétones.

La p-chlorophényl-1 phényl-3 propyne-2 one-1 a donné le sel correspondant avec un rendement de 35 %. La diphényl-1,3 propène-2 one-1, la p-anisyl-3 phényl-1 propène-2 one-1, la p-chlorophényl-3 phényl-1 propène-2 one-1 et la p-nitrophényl-3 phényl-1 propène-2 one-1 ont conduit aux perchlorates de dithiolylium correspondants. Le rendement de la transformation est voisin de 25 %.

Bromure de diphényl-3,5 dithiole-1,2 ylium.

a) - A partir du dibenzoylméthane.

Le mode opératoire est identique au précédent, si ce n'est que le résidu obtenu après élimination du sulfure de carbone

est repris par 100 cm³ d'acide acétique à 40 % d'acide bromhydrique. Le mélange est porté progressivement à 70°C environ sous agitation. La suspension résultante est filtrée et le filtrat dilué par de l'eau. Après filtration, le bromure est purifié par cristallisation dans l'éthanol. Cristaux jaunes fondant vers 207°C en se décomposant. Rdt = 50 %.

b) - A partir du perchlorate de diphényl-3,5 dithiole-1,2 ylium.

1 g de perchlorate de dithiolylium en suspension dans 100 cm³ d'acide acétique à 40 % d'acide bromhydrique sont chauffés jusqu'à dissolution totale. Après refroidissement on dilue par de l'eau. Les cristaux formés sont purifiés par cristallisation dans l'éthanol. Ils fondent vers 207°C. Rdt = 80 %. Ce sel n'est pas stable. Les résultats de l'analyse centésimale ne sont qu'approchés.

Action des perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium sur les arylamines.

A 1 g de perchlorate de dithiole-1,2 ylium en suspension dans 50 cm³ environ d'éthanol, on ajoute un excès d'amine aromatique, soit environ 4 g. Le mélange agité, rougit progressivement. La réaction est complétée par chauffage au bain-marie, avec agitation, pendant environ 30 mn. Après addition de 100 cm³ de benzène, la solution est lavée par de l'acide chlorhydrique au 1/10 puis par de l'eau salée jusqu'à neutralité. La solution résultante est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée et enfin, chromatographiée sur alumine désactivée par 5 % d'eau. L'élution par un mélange benzène-éther de pétrole fournit une solution rouge. Après concentration, cette solution laisse déposer des cristaux rouges d'aminopropènethione. Ceux-ci sont cristallisés dans l'éthanol. Les rendements indiqués sont calculés à partir des perchlorates.

La réaction de la p-toluidine avec le perchlorate de p-anisyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium fournit un mélange de deux aminopropènethiones isomères. Les deux composés sont difficilement séparés sur une colonne d'alumine de 2 m : on complète la purification de chaque aminopropènethione par cristallisation fractionnée. La p-anisyl-3 phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1, élue la première, fond à 123-124°C; la p-anisyl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1, élue moins rapidement et moins soluble dans l'éthanol, fond à 165-168°C. Le rendement global de la réaction, calculé à partir du perchlorate de dithiolylium, est de 46 % soit environ 16 % pour le premier composé et 30 % pour le second.

Il ne nous a pas été possible de séparer les deux aminopropènethiones isomères issues de la réaction de la p-toluidine sur le perchlorate de p-anisyl-3 p-chlorophényl-5 dithiolylium.

Le Tableau II rassemble les amino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1 8a à 8i substituées en 1 et 3 par les mêmes radicaux arylés.

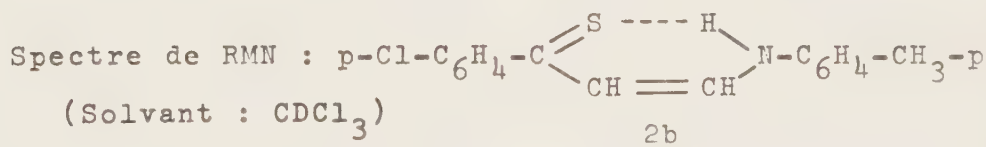
Le Tableau III rassemble les diaryl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 thiones-1 8j à 8p et 9k substituées en 1 et 3 par des radicaux arylés différents : la structure de ces aminopropènethiones est déduite de leurs spectres de RMN.

Les spectres de RMN des diaryl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 thiones-1 sont rapportés dans le Tableau IV.

p-Chlorophényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 : 2b.

Obtenue par action de la p-toluidine sur le sulfate de p-chlorophényl-3 dithiole-1,2 ylium ⁽³⁾ suivant un mode opératoire identique à celui décrit ci-dessus, la p-chlorophényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 se présente sous forme de cristaux rouges fondant à 151°C.

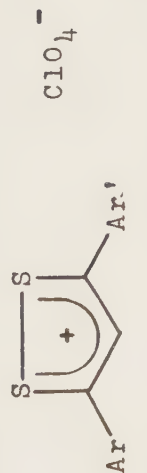
Analyse : C₁₆H₁₄ClNS : Calc. % : C 66,77 H 4,90 S 11,14
Tr. 67,01 4,89 11,06



δ

2,32.10⁻⁶ : (s) méthyle
6,60 : (d) proton éthylénique proche du C=S (J = 8 Hz)
7,12 : (s) protons benzéniques toluidino
7,29 et 7,73 : (q) protons du chlorophényle
7,76 : (q) proton éthylénique proche de l'azote
(JCH-NH = 13 Hz)
15,25 : (doublet élargi) proton lié à l'azote.

TABLEAU I

Perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium

Ar	Ar'	F°C, Ref.	Rdt%	Analyse						
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	260-262 (7) : 258-259	71	C ₁₅ H ₁₁ ClO ₄ S ₂	Calc.% : Tr.	C 50,77 50,48 50,66	H 3,12 3,20 3,19	S 18,07 17,81 17,96	Cl 9,99 10,24 9,96	
p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	227-229	54	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ O ₄ S ₂	Calc.% : Tr.	C 46,28 46,67 46,66	H 2,59 2,48 2,63	S 16,47 16,34	Cl 18,22 18,46	
p-ClC ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	268-271	72	C ₁₅ H ₉ Cl ₃ O ₄ S ₂	Calc.% : Tr.	C 42,51 42,93 42,75	H 2,14 2,15 2,12	S 15,13 14,95		
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	195-197	81	C ₁₆ H ₁₃ ClO ₅ S ₂	Calc.% : Tr.	C 49,93 49,69 50,10	H 3,40 3,52 3,42	S 16,66 16,56 16,72	Cl 9,21 9,22 9,09	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	224-227	80	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ O ₅ S ₂	Calc.% : Tr.	C 45,83 46,09 45,91	H 2,88 2,84 2,77	S 15,29 15,05 14,80		

.../...

Perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium (suite).



	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	285-287	89	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₆ S ₂	Calc. % Tr.	: C 49,21 49,31	H 3,64 3,71	S 15,46 15,06 15,32	Cl 8,55 8,94 8,75
	C ₆ H ₅	210	45	C ₁₅ H ₁₀ ClNO ₆ S ₂	Calc. % Tr.	: C 45,06 45,35 45,14	H 2,52 2,51 2,72	S 16,04 16,03	
	C ₆ H ₅	243-245	88	C ₁₃ H ₉ ClO ₄ S ₃	Calc. % Tr.	: C 43,27 43,66 43,82	H 2,51 2,54 2,41	S 26,66 26,06 26,43	9,82 9,71
	p-ClC ₆ H ₄	245	70	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O ₄ S ₃	Calc. % Tr.	: C 39,50 39,85	H 2,04 2,19	S 24,33 24,06	
	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	196-198	83	C ₁₄ H ₁₁ ClO ₅ S ₃	Calc. % Tr.	: C 43,01 43,31 43,27	H 2,84 2,73 2,57	S 24,61 24,14 24,29	9,07 9,16
		247-249	73	C ₁₁ H ₇ ClO ₄ S ₄	Calc. % Tr.	: C 36,01 35,83 36,27	H 1,92 1,96 1,93	S 34,96 34,72	9,66 10,13

TABLEAU II

Amino-3 diaryl-1,3 propène-2 thiones-1

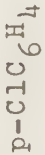
8a. à 8i

Ar	R	F°C, Réf.	Rdt%	Analyse
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	159-162 (7):158	40	
C ₆ H ₅	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	136	41	C ₂₂ H ₁₉ NOS Calc.% : C 76,49 H 5,54 N 4,05 S 9,28 Tr. 76,42 5,65 4,17 9,12
C ₆ H ₅	m-CH ₃ OC ₆ H ₄	141	61	C ₂₂ H ₁₉ NOS Calc.% : C 76,49 H 5,54 N 4,05 S 9,28 Tr. 76,67 5,73 4,17 9,47
C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	165 (6)	60	C ₂₂ H ₁₉ NOS Calc.% : C 76,49 H 5,54 N 4,05 S 9,28 Tr. 76,51 5,61 4,05 9,20
C ₆ H ₅	m-CH ₃ C ₆ H ₄	145	65	C ₂₂ H ₁₉ NS Calc.% : C 80,20 H 5,81 N 4,25 S 9,73 Tr. 80,30 5,74 4,34 9,82
C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	168-169 (6)	62	C ₂₂ H ₁₉ NS Calc.% : C 80,20 H 5,81 N 4,25 S 9,73 Tr. 80,27 5,79 4,19 9,92
p-ClC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	143	54	C ₂₂ H ₁₇ Cl ₂ NS Calc.% : C 66,33 H 4,30 N 3,52 S 8,05 Tr. 66,68 4,27 3,59 8,18
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	147	74	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂ S Calc.% : C 74,00 H 5,95 N 3,60 S 8,23 Tr. 73,86 5,99 3,76 8,33
	p-CH ₃ C ₆ H ₄	144	59	C ₁₈ H ₁₅ NS ₃ Calc.% : C 63,30 H 4,43 N 4,10 S 28,17 Tr. 63,52 4,66 4,23 28,17

TABLEAU III

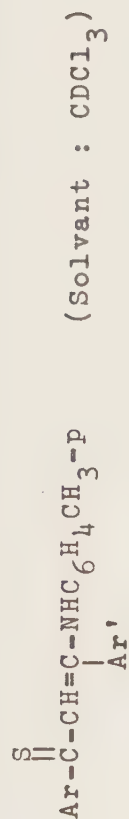
Diaryl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 thiones-1



Ar	Ar'	F°C	Rdt%	Analyse
	C ₆ H ₅	158-161	63	C ₂₂ H ₁₈ ClNS Calc.% : C 72,61 H 4,98 N 3,85 S 8,81 Tr. 72,58 4,99 3,92 8,90
C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	123-124	16	C ₂₃ H ₂₁ NOS Calc.% : C 76,84 H 5,89 N 3,89 S 8,92 Tr. 76,99 6,00 4,09 9,17
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	165-168	30	C ₂₃ H ₂₁ NOS Calc.% : C 76,84 H 5,89 N 3,89 S 8,92 Tr. 76,62 6,01 3,87 8,91
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	128-129	59	C ₂₃ H ₂₀ ClNOS Calc.% : C 70,12 H 5,12 N 3,56 S 8,14 Tr. 69,67 5,13 3,56 8,15
p-ClC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	160	56	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S Calc.% : C 70,56 H 4,84 N 7,48 S 8,56 Tr. 70,01 4,90 7,34 8,76
p-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	148-150	67	C ₂₀ H ₁₇ NS ₂ Calc.% : C 71,60 H 5,11 N 4,17 S 19,11 Tr. 71,65 5,07 4,08 18,91
  	p-ClC ₆ H ₄	173-175	70	C ₂₀ H ₁₆ ClNS ₂ Calc.% : C 64,93 H 4,36 N 3,79 S 17,34 Tr. 64,99 4,36 3,68 17,16
	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	152-153	74	C ₂₁ H ₁₉ NOS ₂ Calc.% : C 69,00 H 5,24 N 3,83 S 17,55 Tr. 68,70 5,35 3,66 17,27

* Il s'agit d'un mélange de p-anisyl-1 p-chlorophényl-3 p-toluidino-3 propénethione et de p-chlorophényl-1 p-anisyl-3 p-toluidino-3 propénethione dans des proportions difficiles à apprécier en raison de la superposition des signaux RMN.

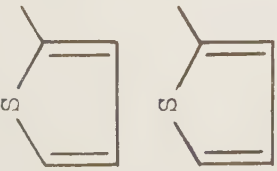
TABLEAU IV - SPECTRES DE RMN DES DIARYL-1,3 p-TOLUIDINO-3 PROPENE-2 THIONES-1



Ar =	Substituants méthyle			-CH=C-	Substituants aromatiques			$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N-H} \\ \diagdown \end{array}$
	-CH ₃ (toluidino)	-CH ₃ (Ar)	-CH ₃ (Ar')		-C ₆ H ₄ - (toluidino)	-Ar	-Ar'	
<u>8f</u> C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	2,25 (s)			6,83 (s)	6,78 et 7,00 (2d) J=8,6 Hz	7,16 à 7,60 (m) 3 H méta et para 7,60 à 8,03 (m), 2 H ortho	7,36 (s)	15,8 (s)
<u>8g</u> p-ClC ₆ H ₄ p-ClC ₆ H ₄	2,22 (s)			6,67 (s)	6,71 et 6,97 (2d) J=8,6 Hz	7,24 et 7,70 (2d) J=8,6 Hz	7,25 (s)	15,71 (s)
<u>8h</u> p-CH ₃ OC ₆ H ₄ p-CH ₃ OC ₆ H ₄	2,21 (s)	3,73 (3,76) (s)	3,76 (3,73) (s)	6,77 (s)	6,75 et 6,96 (2d) J=8,6 Hz	6,82 et 7,83 (2d) J=9 Hz	6,79 et 7,29 (2d) J=9 Hz	15,66 (s)

.../...

Tableau IV (suite).

 <u>8i</u>	2,27 (s)			7,08 (s)	6,96 et 7,05 (2d) J=8,0 Hz	7,06 (q) J _{3,4} =3,8 Hz J _{4,5} =5,1 Hz 7,43 (q) J _{3,5} =1,2 Hz 7,61 (q)	H 4 H 5 H 3 H 3	6,93 (q) J _{3,4} =3,8 Hz J _{4,5} =4,9 Hz 7,12 (q) J _{3,5} =1,4 Hz 7,30 (q)	H 4 H 3 H 5	15,16 (s)
p-ClC₆H₄ C₆H₅ <u>8j</u>	2,25 (s)			6,74 (s)	6,73 et 6,96 (2d) J=8,6 Hz	7,26 et 7,73 (2d) J=8,9 Hz		7,34 (s)		15,76 (s)
C₆H₅ p-CH₃OC₆H₄ <u>8k</u>	2,25 (s)			3,77 (s)	6,75 et 6,97 (2d) J=8,6 Hz	7,11 à 7,45 (m) 3 H méta et para 7,61 à 7,87 (m), 2 H ortho		6,78 et 7,27 (2d) J=9 Hz		15,66 (s)
p-CH₃OC₆H₄ C₆H₅ <u>9k</u>	2,23 (s)	3,81 (s)		6,76 (s)	6,72 et 6,95 (2d) J=8,6 Hz	6,82 et 7,82 (2d) J=9 Hz		7,32 (s)		15,72 (s)
p-CH₃OC₆H₄ p-ClC₆H₄ <u>8l</u>	2,25 (s)	3,78 (s)		6,80 (s)	6,78 et 6,99 (2d) J=8,6 Hz	6,84 et 7,83 (2d) J=9 Hz		7,28 (s)		15,67 (s)
p-ClC₆H₄ p-CH₃OC₆H₄ <u>2l</u>	2,25 (s)		3,78 (s)	6,80 (s)	6,78 et 6,99 (2d) J=8,6 Hz	7,32 et 7,73 (2d) J=8,6 Hz		6,81 et 7,30 (2d) J=9 Hz		15,67 (s)

....

Tableau IV (suite).

<u>8m</u>	$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ C_6H_5	2,23 (s)			6,78 (s)	6,77 et 7,01 (2d) $J=8,8$ Hz	7,82 et 8,16 (2d) $J=9,2$ Hz	7,33 (s)	15,85 (s)
<u>8n</u>	 C_6H_5	2,23 (s)			6,85 (s)	6,73 et 7,96 (2d) $J=8,7$ Hz	7,03 (q) $J_{3,4}=3,8$ Hz H 4 $J_{4,5}=5$ Hz 7,43 (q) H 5 $J_{3,5}=1,2$ Hz 7,50 (q) H 3	7,36 (s)	15,31 (s)
<u>8o</u>	 $\text{p-ClC}_6\text{H}_4$	2,25 (s)			6,80 (s)	6,73 et 6,99 (2d) $J=8,5$ Hz	7,05 (q) $J_{3,4}=3,7$ Hz H 4 $J_{4,5}=5,2$ Hz 7,44 (q) H 5 $J_{3,5}=1,1$ Hz 7,50 (q) H 3	7,32 (s)	15,21 (s)
<u>8p</u>	 $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	2,22 (s)			6,83 (s)	6,72 et 6,94 (2d)	6,97 (q) $J_{3,4}=3,8$ Hz H 4 $J_{4,5}=5$ Hz 7,37 (q) H 5 $J_{3,5}=1,2$ Hz 7,54 (q) H 3	6,79 et 7,26 (2d) $J=9$ Hz	15,13 (s)

Arylacétylènes.

Nous avons utilisé du phénylacétylène commercial. Le p-chlorophénylacétylène et le p-anisylacétylène ont été obtenus selon C. DUFRAISSE et A. DESQUENES (¹⁷), I. IWAI et Y. YURA (¹⁸). Le thiényl-2' acétylène a été préparé selon les indications de F. F. NORD et Coll. (¹⁹), (²⁰).

Diaryl-1,3 propyne-2 ones-1 : 10 et 10'.

Les cétones α -acétyléniques sont obtenues à partir des arylacétylènes précédents selon le mode opératoire décrit par MOUREU et DELANGE (²¹) lors de la préparation de la diphényl-1,3 propyne-2 one-1. Elles ont été purifiées par filtration sur alumine désactivée par 5 % d'eau et cristallisation dans l'éthanol. Cristaux blancs. Les rendements indiqués dans le Tableau V sont calculés par rapport à l'arylacétylène de départ.

Diaryl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 ones-1 : 8' et 9'.

A 0,025 mole de diaryl-1,3 propyne-2 one-1 en solution dans 200 cm³ d'éthanol, on ajoute lentement sous agitation, une solution éthanolique de 0,03 mole de p-toluidine (100 cm³ d'éthanol). On poursuit l'agitation 1 h à la température ordinaire, puis on chauffe sous reflux 1 h environ. On chasse l'éthanol, le résidu dissous dans le minimum de benzène est chromatographié sur alumine. On achève la purification par cristallisation dans l'éthanol. Cristaux jaunes.

Nous avons rassemblé dans le Tableau VI les aminopropénones obtenues : les rendements indiqués sont calculés à partir des propynones.

Action du pentasulfure de phosphore sur les diaryl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 ones-1 : 8' et 9'.

On chauffe, sous reflux et agitation, pendant 2 h, 2 g d'aminopropénone et 4 g de pentasulfure de phosphore. Le mélange réactionnel se colore rapidement en rouge. On chasse le sulfure de carbone par distillation.

a) Les aminopropènethiones sont obtenues comme suit : au résidu pâteux ci-dessus, on ajoute une base (soude, bicarbonate de sodium ou mieux p-toluidine). Le mélange est maintenu 15 mn sur bain-marie. La solution benzénique est lavée par de l'acide chlorhydrique dilué, puis par de l'eau salée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium, concentrée et chromatographiée sur alumine. Les rendements en aminopropènethiones varient entre 40 et 65 %.

Dans tous les cas, l'aminopropènethione est comparée à celle provenant de l'action de la p-toluidine sur le perchlorate de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium correspondant. Il y a identité des points de fusion et identité des spectres de RMN des échantillons des deux provenances.

b) Si l'on ajoute au résidu pâteux ci-dessus une solution acétique d'acide perchlorique, on isole les perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium. Les rendements en sels sont de l'ordre de 25 à 30 %.

p-Anisyl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 : 9k, et
p-anisyl-3 phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 : 8k.

La sulfuration par le pentasulfure de phosphore des aminopropénones isomères 9'k et 8'k conduit à la formation du mélange 9k + 8k. La proportion des aminopropènethiones 9k et 8k préparées par cette voie est approximativement la même que celle obtenue par action de la p-toluidine sur le perchlorate de p-anisyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium.

Nous avons vérifié qu'il n'y a pas d'isomérisation thermique de la p-anisyl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 9k en p-anisyl-3 phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 8k et réciproquement.

Les aminopropènethiones fondues se dégradant par chauffage, nous avons opéré en solution : un échantillon de p-anisyl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 fondant à 165-168°C est chauffé en solution xylénique, sous reflux, pendant 1 h; on chasse le xylène sous pression réduite et chromatographie le résidu sur alumine. Les cristaux obtenus fondent à 165-168°C et ont un spectre de RMN identique au spectre du composé de départ.

On dissout un échantillon de p-anisyl-3 phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 8k fondant à 124-125°C dans du xylène. Le même traitement que pour 9k fournit des cristaux rouges fondant

à 150-155°C. Le spectre de RMN de ce composé est identique au spectre du composé de départ : il s'agit vraisemblablement de deux variétés allotropiques de la même aminopropènethione.

Action de l'acétate mercurique sur les aminopropènethiones 8.

A 1 g d'aminopropènethione dissous dans quelques cm³ d'acide acétique et d'acétone, on ajoute environ 1 g d'acétate mercurique. On chauffe au bain-marie jusqu'à disparition de la coloration rouge. On filtre pour éliminer le sulfure de mercure formé. La solution étendue d'eau est neutralisée par du bicarbonate de sodium. On extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et reprend le résidu par du benzène pour chromatographie sur alumine. Par élution à l'éther de pétrole, on recueille une solution jaune, qui concentrée, fournit des cristaux jaune-orangé d'imino-3 diaryl-1,3 propénamine. Le rendement, faible, est de l'ordre de 5 à 10 %.

N-phényl phénylimino-3 diphényl-1,3 propénamine : Cristaux jaunes fondant à 210-211°C.

Analyse : C ₂₇ H ₂₂ N ₂	Calc.% :	C 86,60	H 5,92	N 7,48
	Tr.	86,06	6,03	7,64
		86,03	5,97	7,78

N-p-tolyl p-tolylimino-3 p-méthoxyphényl-3 phényl-1 propénamine : Cristaux jaune-orangé fondant à 176-178°C.

Analyse : C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O	Calc.% :	C 83,30	H 6,52	N 6,48
	Tr.	82,87	6,42	6,57
		82,96	6,37	

N-p-tolyl p-tolylimino-3 phényl-3 thiényl-2':1 propénamine : Cristaux jaunes fondant à 168-169°C.

Analyse : C ₂₇ H ₂₄ N ₂ S	Calc.% :	C 79,37	H 5,92	S 7,85	N 6,86
	Tr.	79,29	5,84	7,82	7,36
		79,58	5,97		

Action de l'aniline sur l'anilino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1 8a en présence d'acétate de sodium.

On dissout 1,25 g d'aminopropènethione et 1 g d'aniline dans 60 cm³ d'acide acétique. On ajoute 1 g d'acétate de sodium

dans le minimum d'eau. La solution est chauffée sous reflux pendant 4 h. On concentre le mélange sous pression réduite et on ajoute 100 cm³ de benzène au résidu. On neutralise par du bicarbonate de sodium. La solution benzénique décantée est lavée par de l'eau, puis séchée et concentrée. On chromatographie sur alumine. L'élution par de l'éther de pétrole fournit des cristaux jaunes d'iminopropénamine avec un rendement de 20 %. Par élution avec du benzène, on récupère 250 mg d'aminopropènethione n'ayant pas réagi.

TABLEAU V

Diaryl-1,3 propyne-2 ones-1

Ar-CO-C≡C-Ar' 10 et 10'

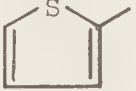
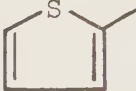
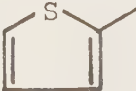
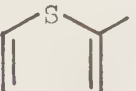
Ar	Ar'	F°C, Réf.	Rdt%	Analyse
C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	81, (22)	20	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	100, (23), (24)	20	
C ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₄	105	25	C ₁₅ H ₉ ClO Calc. % : C 74,85 H 3,77 Cl 14,73 Tr. 74,65 3,86 14,60
p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	105	46	C ₁₅ H ₉ ClO Calc. % : C 74,85 H 3,77 Cl 14,73 Tr. 75,00 3,81 14,60
C ₆ H ₅		58	25	C ₁₃ H ₈ OS Calc. % : C 73,56 H 3,80 Tr. 72,99 3,98
	C ₆ H ₅	57	47	C ₁₃ H ₈ OS Calc. % : C 73,56 H 3,80 S 15,11 Tr. 73,37 3,83 15,28
p-CH ₃ OC ₆ H ₄		108	32	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ S Calc. % : C 69,40 H 4,16 Tr. 69,19 4,02
	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	85	15	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ S Calc. % : C 69,40 H 4,16 S 13,23 Tr. 69,22 4,20 13,14

Spectroscopie dans l'infrarouge des diaryl-1,3 propyne-2 ones-1.

Les spectres IR des diaryl-1,3 propyne-2 ones-1 ont été enregistrés (produit dispersé dans une pastille de bromure de potassium). Nous rapportons dans le Tableau suivant les nombres d'ondes (cm^{-1} ; précision $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) des bandes d'absorption dues aux vibrations de valence du carbonyle et de la triple liaison. (Ces bandes sont intenses).*

Diaryl-1,3 propyne-2 ones-1 : $\text{Ar-CO-C}\equiv\text{C-Ar}'$

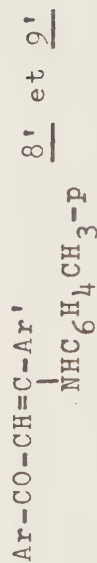
10 et 10'

Ar	Ar'	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$
C_6H_5	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1 628	2 192
$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	1 631	2 204
C_6H_5	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$	1 634	2 203
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	1 656	2 202
C_6H_5		1 629	2 177 2 189
	C_6H_5	1 615	2 210
$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		1 625	2 188
	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1 620	2 200

* Les spectres ont été enregistrés sur un appareil BECKMAN IR 9, grâce à l'obligeance de M. C. LAURENCE (Laboratoire de spectrochimie moléculaire, Faculté des Sciences de NANTES), que nous remercions bien vivement.

TABLEAU VI

Diaryl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 ones-1



Ar	Ar'	F°C	Rdt%	Analyses
C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	100	60	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ Calc.% : C 80,44 H 6,16 N 4,08 Tr. 80,10 6,30 3,96
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	155-157	50	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ Calc.% : C 80,44 H 6,16 N 4,08 Tr. 80,45 6,24 4,16
C ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₄	122	70	C ₂₂ H ₁₈ ClNO Calc.% : C 75,96 H 5,22 N 4,03 Tr. 75,71 5,05 4,05
p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	157	95	C ₂₂ H ₁₈ ClNO Calc.% : C 75,96 H 5,22 N 4,03 Tr. 75,85 5,27 4,09
C ₆ H ₅		104	60	C ₂₀ H ₁₇ NOS Calc.% : C 75,20 H 5,36 N 4,38 Tr. 75,12 5,45 4,27
	C ₆ H ₅	114	66	C ₂₀ H ₁₇ NOS Calc.% : C 75,20 H 5,36 N 4,38 Tr. 75,06 5,42 4,29
p-CH ₃ OC ₆ H ₄		125	92	C ₂₁ H ₁₉ NO ₂ S Calc.% : C 72,18 H 5,48 N 4,01 Tr. 71,92 5,53 4,04
	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	115	72	C ₂₁ H ₁₉ NO ₂ S Calc.% : C 72,18 H 5,48 N 4,01 Tr. 72,11 5,52 4,01

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1964, p. 450.
- (2) D. LEAVER, D. M. McKINNON et N. A. H. ROBERTSON, J. chem. Soc., 1965, p. 32.
- (3) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1966, p. 1690.
- (4) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1969, p. 127.
- (5) J. BIGNEBAT et H. QUINIOU, C.R. Acad. Sci., Série C, 1968, 267, 180.
- (6) E. UHLEMANN, Zeitschrift für Naturforschung, 1966, 21b, 592.
- (7) D. LEAVER, W. A. H. ROBERTSON et D. M. McKINNON, J. chem. Soc., 1962, p. 5104.
- (8) H. BEHRINGER et A. GRIMM, Ann. Chem., 1965, 682, 188.
- (9) F. CLESSE et H. QUINIOU, Bull. Soc. chim., 1969, p. 1940.
- (10) A. MAGNANS et S. M. McELVAIN, Organic Syntheses, 1940, 20, 32.
- (11) W. BRADLEY et R. ROBINSON, J. chem. Soc., 1926, p. 2356.
- (12) G. S. HAMMOND, W. G. BORDUIN et G. A. GUTER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 4682.
- (13) J. P. GUEMAS, communication personnelle.
- (14) T. TASAKI, Acta Phytochim, 1927, 3, 259.
Chem. Abstr., 1929, 23, 125.

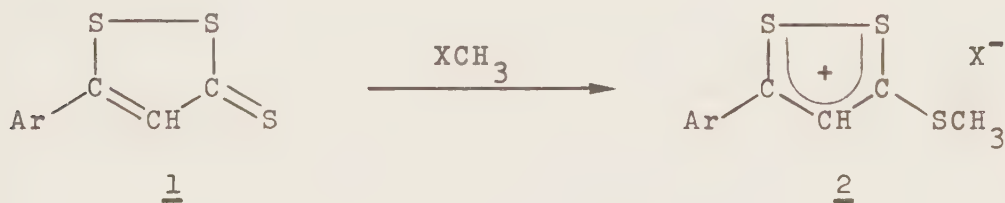
- (¹⁵) S. R. HARRIS et R. LEVINE, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 3360.
- (¹⁶) C. F. H. ALLEN, R. D. ABELL et J. B. NORMINGTON, Organic Syntheses Collective Volume I, second edition, John Wiley and sons, p. 205.
- (¹⁷) C. DUFRAISSE et A. DESQUENES, Bull. Soc. chim., 1939, p. 1880.
- (¹⁸) I. IWAI et Y. YURA, Tahamine Tenkyusko Tempo, 1958, 10, 30.
- (¹⁹) H. KESKIN, R. E. MILLER et F. F. NORD, J. org. Chem., 1951, 16, 199.
- (²⁰) A. VAITIEKUNAS et F. F. NORD, J. org. Chem., 1954, 19, 902.
- (²¹) Ch. MOUREU et R. DELANGE, Bull. Soc. chim., 1901, 3ème série, XXV, 302.
- (²²) W. MANCHOT, Ann. Chem., 1912, 387, 285.
- (²³) E. R. WATSON, J. chem. Soc., 1904, p. 1319.
- (²⁴) F. STOCKHAUSEN et L. GATTERMANN, Ber., 1892, 25, 3535.

CHAPITRE IV

PREMIERE PARTIE

PERCHLORATES D'ALKYLTHIO-3 ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIUM.

Les sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 2 avaient été obtenus jusqu'ici par réaction d'halogénure ou de sulfate de méthyle sur des dithiole-1,2 thiones-3 1 préalablement formées :

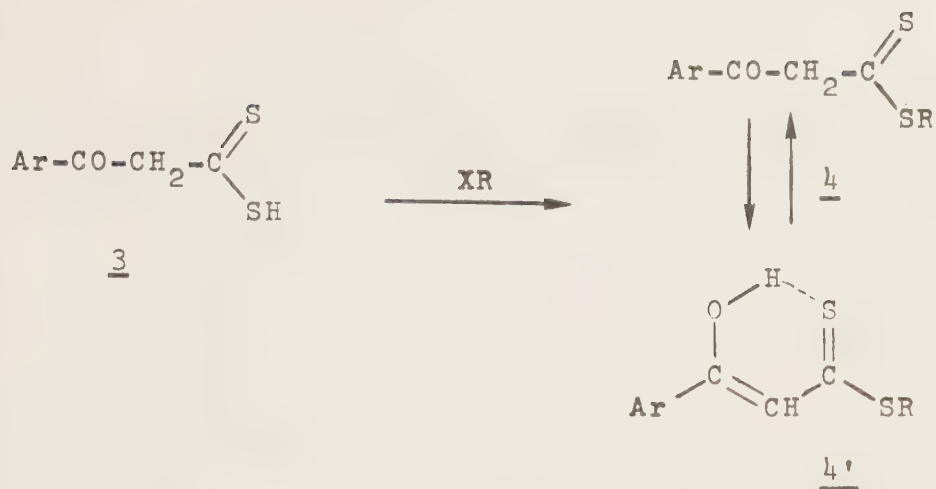


X = I ou CH₃SO₄

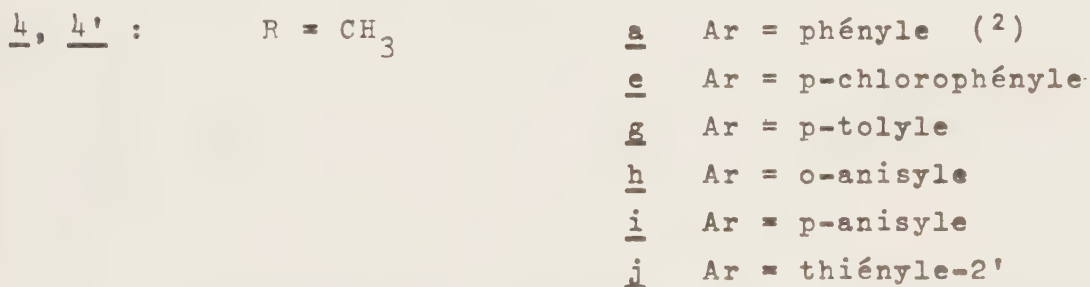
Bien que les formules de ces sels soient suffisamment établies par les réactions qui en découlent, il semble qu'aucun recoupement de structure n'ait été recherché par d'autres voies. La sulfuration des β-dicétones au chapitre précédent nous a suggéré d'essayer d'obtenir les perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium (2, X = ClO₄) en créant le cycle dithiolique sur des enchaînements connus de dithioacides β-cétoniques ou de leurs dérivés alkylés.

1 - Dithioacides β-cétoniques et dérivés alkylés.

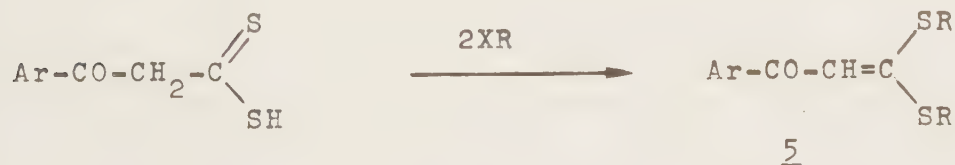
Les dithioacides β-cétoniques ont été préparés selon la méthode de THUILLIER-VIALLE ⁽¹⁾ : condensation du sulfure de carbone sur les arylméthylcétones en présence de tertioamylate de sodium. La monoalkylation des dithioacides β-cétoniques conduit aux dithioesters β-cétoniques correspondants :



Les spectres de RMN des dithioesters β -cétoniques montrent que le pourcentage de forme tautomère non énoalisée $\underline{4}$ varie entre 0 et 15 %. Ainsi pour Ar = phényle, R = méthyle, on ne détecte que la forme énoalisée $\underline{4'}$. Dans le cas de Ar = thiényl-2', R = méthyle, la forme énoalisée atteint 85 % environ.



La dialkylation des dithioacides β -cétoniques précédents fournit les aryl-1 bis(alkylthio)-3,3 propène-2 ones-1 $\underline{5}$.



Nous n'avons pas réussi à condenser directement le sulfure de carbone sur la p-hydroxyacétophénone. Vraisemblablement l'anion résonnant formé au premier stade de la sodation diminue notablement l'acidité des hydrogènes du méthyle et empêche la formation de CH₂⁻.



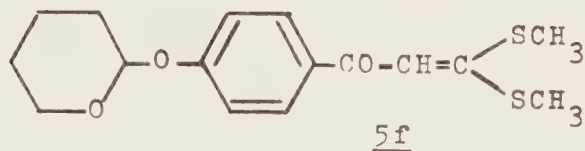
Après blocage de l'hydroxyle phénolique par le dihydro-3,4 2H pyranne, en milieu acide, la condensation du sulfure de carbone se fait avec d'excellents rendements :



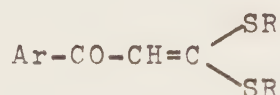
1) Base

2) CS₂

3) ICH₃



Les aryl-1 bis(alkylthio)-3,3 propène-2 ones-1 préparées sont rassemblées dans le Tableau suivant. La plupart étaient décrites.



5

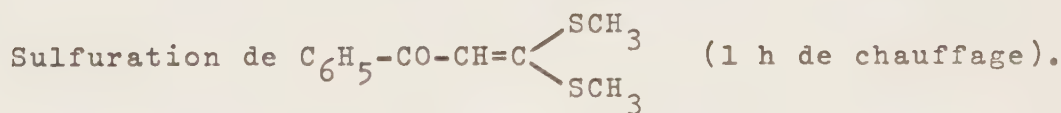
Ar	R	F ¹⁰ (Réf.)
<u>a</u> phényle	méthyle	93 (1)
<u>b</u> phényle	éthyle	48-49 (1)
<u>c</u> phényle	benzyle	113 (1)
<u>d</u> p-bromophényle	méthyle	106-107 (1)
<u>g</u> p-tolyle	méthyle	104-105 (1)
<u>h</u> o-anisyle	méthyle	40-43
<u>i</u> p-anisyle	méthyle	100-101 (1)
<u>k</u> méthoxy-4' naphtyle-1'	méthyle	130
<u>f</u> p-(tétrahydropyrannyl-2 oxy) phényle	méthyle	115-116

2 - Perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2

ylum.

THUILLIER et VIALLE (¹) ont étudié la sulfuration par le pentasulfure de phosphore des dérivés monoalkylés et dialkylés 4 et 5 des dithioacides β-cétoniques en utilisant le plus souvent comme solvants le benzène ou le xylène. Dans ces conditions la réaction entraîne la perte d'un groupement alkyle (4) ou de deux groupements alkyle (5) : il en résulte une dithiolethione isolée par les auteurs à partir de la solution benzénique ou xylénique.

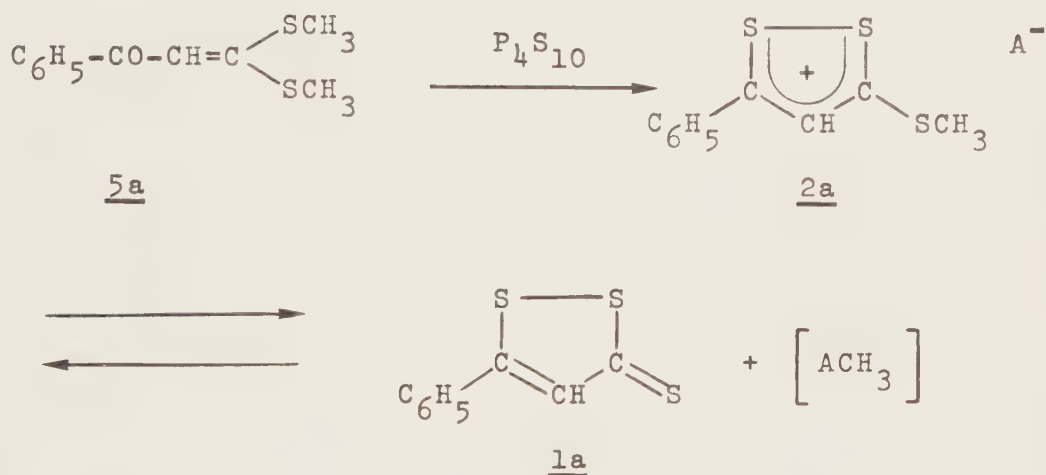
Nous avons reproduit l'une de ces sulfurations : la bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 est traitée par le pentasulfure de phosphore en respectant les proportions de réactifs indiquées par les auteurs. Nous avons utilisé successivement comme solvant le sulfure de carbone et le benzène. Après sulfuration la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 est isolée à partir de sa solution. Le résidu solide de la sulfuration non extractible par le solvant est traité par une solution acétique d'acide perchlorique. De cette solution acétique, cristallise le perchlorate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium. Le Tableau suivant donne les résultats de ces essais.



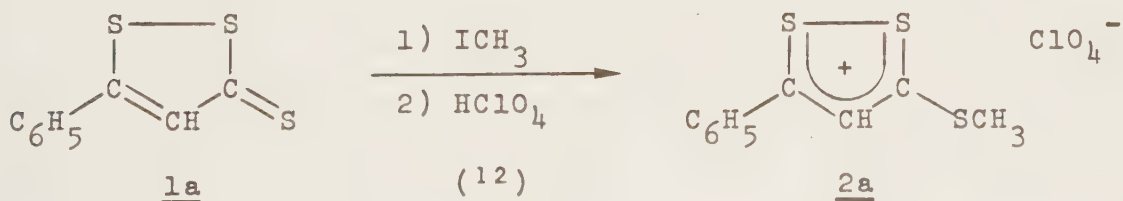
5a

Solvant	Rendement en :	
	Dithiolethione	Sel de dithiolylium
Sulfure de carbone	3,8 %	45 %
Benzène	46 %	15,5 %

L'expérience suivante a aussi été effectuée. Après sulfuration dans le sulfure de carbone, ce solvant est chassé puis remplacé par du xylène. Après 1 h d'ébullition, on recueille approximativement la quantité de dithiolethione obtenue par THUILLIER et VIALLE en sulfurant directement au sein du xylène. Cette expérience tend à montrer que le sel de dithiolylum et la dithiolethione ne se forment pas suivant deux réactions parallèles, mais résultent plutôt de deux réactions consécutives.

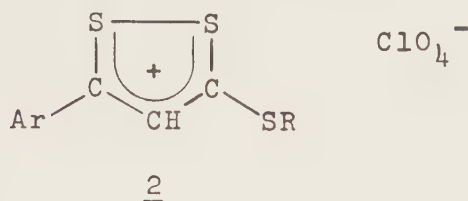


La structure des perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium suggérée par les spectres de RMN a d'ailleurs été confirmée en utilisant la réversibilité de la réaction ci-dessus.



Les perchlorates de dithiolylum rassemblés dans le Tableau ci-dessous ont été obtenus en traitant les dérivés monométhylés 4 ou (et) dialkylés 5 des dithioacides β -cétoniques par le pentasulfure de phosphore dans le sulfure de carbone. Après élimination du sulfure de carbone, le résidu de la réaction est chauffé dans une solution acétique d'acide perchlorique. Dans ces conditions, le groupement phénolique du dérivé 5f est régénéré, conduisant au perchlorate de p-hydroxyphényl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium.

Perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium.



Ar	R	F° C	Rdt%
<u>2a</u> phényle	méthyle	173-175 (12)	45
<u>2b</u> phényle	éthyle	170-171	26
<u>2c</u> phényle	benzyle	213-215	37
<u>2d</u> p-bromophényle	méthyle	217-218	33
<u>2e</u> p-chlorophényle	méthyle	203-206	26
<u>2f</u> p-hydroxyphényle	méthyle	217-219	28
<u>2g</u> p-tolyle	méthyle	165-166	40
<u>2h</u> o-anisyle	méthyle	245-248	78
<u>2i</u> p-anisyle	méthyle	210-211	64
<u>2j</u> thiényle-2'	méthyle	187-189	38
<u>2k</u> méthoxy-4' naphthyle-1'	méthyle	176-178	50

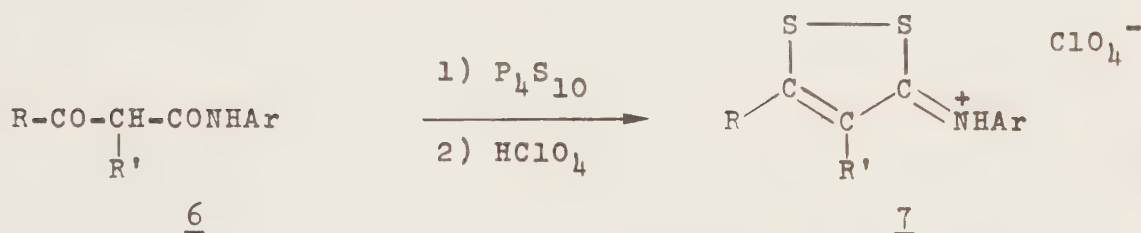
Spectres de RMN.

Les spectres de RMN (CF₃COOD) des perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium ont été enregistrés. Ils comportent des singulets correspondant aux groupements méthyle vers 3,08-3,12.10⁻⁶ et des singulets correspondant aux protons dithioliques vers 8,08-8,30.10⁻⁶.

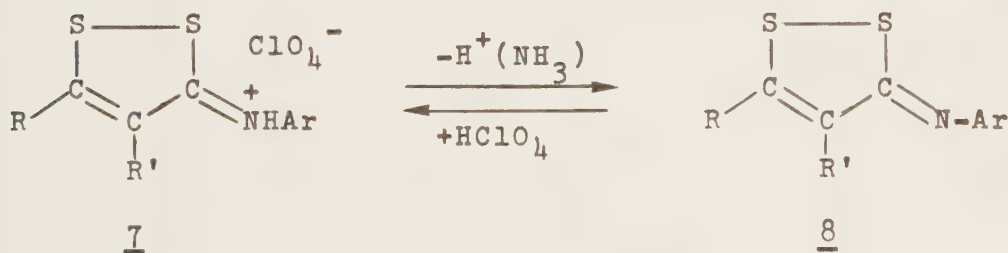
SECONDE PARTIE

PERCHLORATES DE N-ARYL DITHIOLE-1,2 IMINIUM-3 ET DITHIOLE-1,2 IMINES-3.

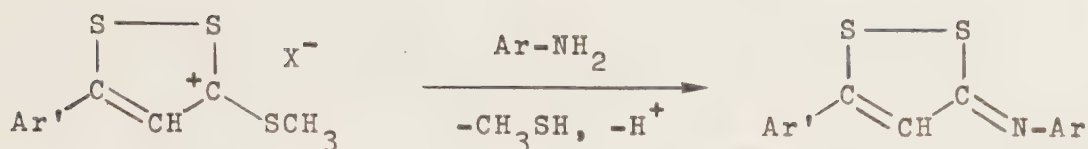
Nous avons étendu aux amides β -cétoniques la méthode de sulfuration précédente.



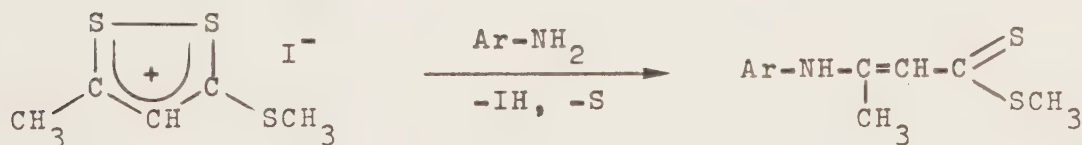
Traités par une solution alcoolique d'ammoniac, les perchlorates d'iminium 7 fournissent les imines correspondantes 8 avec des rendements quantitatifs. La réaction est réversible : l'addition d'acide perchlorique sur les imines reconduit aux sels d'iminium 7. Cette réversibilité est mise à profit pour obtenir les sels à l'état pur à partir des imines plus facilement purifiables par filtration sur alumine.



La structure des N-aryl aryl-5 dithiole-1,2 imines-3 8 a été confirmée à partir d'un mode de préparation connu : action d'une arylamine sur un sel d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium ⁽³⁾ à ⁽⁷⁾.

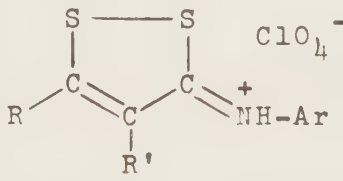
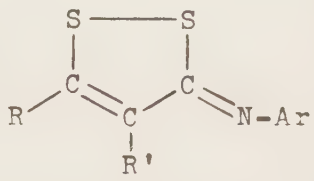


Ce dernier procédé a été utilisé pour obtenir les dithiole-1,2 imines-3 comportant en 5 un substituant arylé. On ne peut obtenir par ce moyen les dithiole-imines substituées en 5 par des radicaux alkylés : PAULMIER, MOLLIER et LOZAC'H (7) ont en effet établi que l'iodure de méthyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, par exemple, opposé aux arylamines conduit aux arylamino-3 butène-2 dithioates de méthyle à la suite de l'ouverture du cycle dithiolique.



Le procédé de synthèse des dithiole-imines que nous décrivons ici a l'avantage de s'accomoder de substituants aliphatiques en position 5 et a permis pour la première fois d'accéder aux composés correspondants.

Le Tableau suivant rassemble les perchlorates de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3 7 préparés par notre méthode et les N-aryl dithiole-1,2 imines-3 8 correspondantes.

Substituants			Sel d'iminium <u>7</u>		imine <u>8</u>	
						
R	R'	Ar	Composé	F°C	Composé	F°C (Réf)
méthyle	hydrogène	phényle	<u>7a</u>	110-112	<u>8a</u>	68
méthyle	hydrogène	p-tolyle	<u>7b</u>	108	<u>8b</u>	47
méthyle	hydrogène	p-anisyle	<u>7c</u>		<u>8c</u>	68
méthyle	méthyle	phényle	<u>7d</u>	188	<u>8d</u>	42
méthyle	éthyle	phényle	<u>7e</u>	197-199	<u>8e</u>	liquide
phényle	hydrogène	phényle	<u>7f</u>	191-193	<u>8f</u>	131,5 (6)
phényle	hydrogène	o-tolyle	<u>7g</u>	202-203	<u>8g</u>	102
phényle	hydrogène	o-anisyle	<u>7h</u>	203-205	<u>8h</u>	116-117

Spectres IR.

Les spectres IR des N-aryl dithiole-1,2 imines-3 présentent une bande de forte intensité dans la région 1 553 - 1 586 cm⁻¹ (KBr) que l'on peut attribuer à la vibration C = N. On observe pour les sels d'iminium correspondants un abaissement de la fréquence d'absorption. Les résultats sont groupés en partie expérimentale.

PARTIE EXPERIMENTALE

PREMIERE PARTIE :

La plupart des acétophénones substituées de départ sont obtenues par réaction de Friedel et Crafts ⁽⁸⁾. La réaction de Fries sur l'acétate du phénol fournit les acétophénones hydroxylées en ortho et para ⁽⁸⁾. L'o-hydroxyacétophénone méthylée par le sulfate de méthyle conduit à l'o-méthoxyacétophénone.

p-(Tétrahydropyrannyl-2 oxy) acétophénone. 10 g de p-hydroxyacétophénone sont recouverts d'un excès de dihydro-3,4 2 H pyranne. On ajoute lentement en agitant 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré au mélange refroidi par un bain d'eau glacée. Après 12 h de repos, les cristaux formés sont essorés, lavés à la soude diluée et purifiés par cristallisation dans le cyclohexane. Cristaux blancs fondant à 88-89°C. Rdt = 80 %. Ce produit est stable en milieu basique. En milieu acide l'hydroxyle phénolique est régénéré.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_3$ Calc.% : C 70,88 H 7,32
Tr. 71,05 7,32

Condensation du sulfure de carbone sur les acétophénones substituées.

On prépare selon le mode opératoire habituel ⁽¹⁾ le dérivé sodé de la dimercaptopropénone par condensation de sulfure de carbone sur l'arylméthylcétone, en présence d'amylate tertiaire de sodium.

Aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioates de méthyle : 4'.

On obtient ces composés par action d'iodure de méthyle (un équivalent) sur le sel de sodium de la dimercaptopropénone. Le mode opératoire suivi est identique à celui décrit dans la littérature ^{(1),(2)}. Cristaux jaunes (acétate d'éthyle). Les caractéristiques des produits isolés sont groupés dans le Tableau I. Le Tableau IV rassemble les spectres RMN de quelques composés.

Aryl-1 bis(alkylthio)-3,3 propène-2 one-1 : 5.

L'action de deux équivalents d'halogénure d'alkyle sur le dérivé sodé de la dimercaptopropénone, selon (1), fournit les composés dialkylés correspondants 5. La purification pour l'analyse nécessite parfois une filtration sur alumine désactivée dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Cristaux jaunes (éthanol). Le Tableau II rassemble les produits décrits.

Perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium.

2 g de dérivé monométhylé 4 ou dialkylé 5 des dithioacides β -cétoniques sont sulfurés par 3 g de pentasulfure de phosphore dans le sulfure de carbone. Après environ 2 à 3 h d'ébullition, on chasse le sulfure de carbone et on reprend le résidu par 50 cm³ d'acide acétique et 10 cm³ d'acide perchlorique à 70 %. On laisse en contact, à température ambiante, une nuit; puis on chauffe progressivement au bain-marie pour achever la réaction et dissoudre le sel formé. (Il est prudent d'opérer sur de faibles quantités, et d'attendre que l'action de l'acide perchlorique soit pratiquement totale avant de chauffer le mélange. On évite ainsi une réaction brutale pouvant aller jusqu'à l'inflammation spontanée). La solution précédente est filtrée sur verre fritté pour éliminer les impuretés. Le filtrat est ensuite dilué par de l'eau. Le perchlorate d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium précipite : il est essoré et lavé par du benzène. Cristaux jaunes ou orangés (acide acétique ou éthanol). Les sels préparés sont rassemblés dans le Tableau III. Les rendements indiqués sont calculés à partir soit de 4 soit de 5. Ils sont sensiblement voisins que l'on parte de 4 ou de 5.

Les spectres de RMN (CF₃COOD) des perchlorates d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium comportent des singulets correspondant aux groupements méthyle vers 3,08-3,12.10⁻⁶ et des singulets correspondant aux protons dithioliques vers 8,08-8,30.10⁻⁶.

Sulfuration de la bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 :

5a.

Nous avons effectué les expériences suivantes sur 2 g de dérivé diméthylé 5a et 3 g de pentasulfure de phosphore.

a) Après 1 h d'ébullition dans du sulfure de carbone, on chasse le solvant. On extrait le résidu par du benzène. La solution benzénique, après purification, fournit 0,07 g de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Rdt = 3,8 %). Le résidu insoluble dans le benzène traité par de l'acide perchlorique au sein d'acide acétique

fournit 1,3 g de perchlorate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium (Rdt = 45 %).

b) Après 1 h d'ébullition dans du benzène, on décante la solution benzénique et on extrait le résidu par du benzène bouillant. Les extraits benzéniques réunis fournissent, après purification, 0,85 g de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (Rdt = 46 %). L'addition d'acide perchlorique en milieu acétique, au résidu insoluble dans le benzène, conduit à la formation de 0,45 g de perchlorate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium (Rdt = 15,5%).

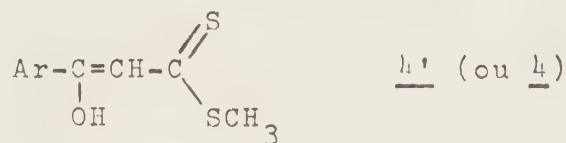
c) Après 1 h d'ébullition dans du sulfure de carbone, le solvant est chassé par distillation et remplacé par du xylène. On chauffe sous reflux pendant 1 h; on décante et extrait à nouveau le résidu au xylène bouillant. Les extraits xyléniques réunis fournissent la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 avec un rendement voisin de 80 %.

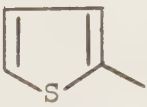
Perchlorate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium : 2a.

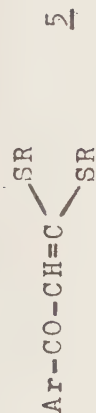
L'iodure de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium, obtenu par action de l'iodure de méthyle sur la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, est dissous dans une solution acétique d'acide perchlorique (¹²). Le point de fusion du perchlorate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium ainsi préparé est identique à celui du perchlorate obtenu par notre méthode. Il y a aussi identité des spectres IR des échantillons des deux provenances.

TABLEAU I

Aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioates de méthyle



	Ar	T°C (Réf)	Analyse
<u>4'a</u>	C ₆ H ₅	63-65 (2)	
<u>4'c</u>	p-ClC ₆ H ₄	80-82	C ₁₀ H ₉ ClOS ₂ s'oxyde rapidement à l'air
<u>4'f</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	59-60	C ₁₁ H ₁₂ OS ₂ Calc.% : C 58,88 H 5,39 Tr. 58,95 5,34
<u>4'h</u>	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	52-53	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ S ₂ Calc.% : C 54,97 H 5,03 S 26,68 Tr. 55,10 4,98 26,56
<u>4'i</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	75-77	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ S ₂ Calc.% : C 54,97 H 5,03 S 26,68 Tr. 55,10 5,11 26,77
<u>4'j</u>		51-53	C ₈ H ₈ OS ₃ Calc.% : C 44,41 H 3,73 S 44,46 Tr. 44,31 3,76 44,38

Aryl-1 bis(alkylthio)-3,3 propène-2 ones-1

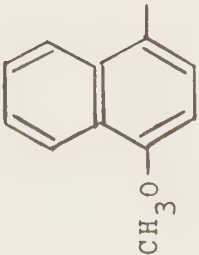
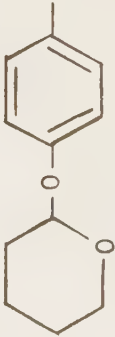
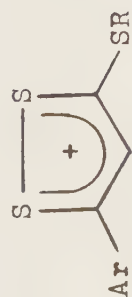
Ar	R	F°C	Analyse ou référence
<u>5a</u> C ₆ H ₅	CH ₃	93	(1)
<u>5b</u> C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	48-49	C ₁₃ H ₁₆ O ₂ S ₂ Calc.% : C 61,86 H 6,32 Tr. 61,96 6,26
<u>5c</u> C ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	113	(1)
<u>5d</u> p-BrC ₆ H ₄	CH ₃	106-107	(1)
<u>5g</u> p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	104-105	(1)
<u>5h</u> o-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	40-43	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ S ₂ Calc.% : C 56,66 H 5,55 Tr. 56,83 5,41
<u>5i</u> p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	100-101	(1)
<u>5k</u> 	CH ₃	130	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S ₂ Calc.% : C 63,12 H 5,29 Tr. 62,80 5,48
<u>5f</u> 	CH ₃	115-116	C ₁₆ H ₂₀ O ₃ S ₂ Calc.% : C 59,23 H 6,21 S 19,77 Tr. 59,38 6,16 19,72

TABLEAU III

Perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium

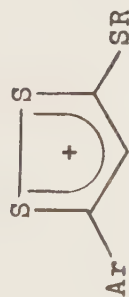


2

Ar	R	F°C	Rdt%	Analyse
<u>2a</u> C_6H_5	CH_3	173-175 (12)	45	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}_4\text{S}_3$ Calc.% : C 36,97 H 2,70 S 29,61 Tr. 37,30 2,76 29,67
<u>2b</u> C_6H_5	C_2H_5	170-171	26	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_4\text{S}_3$ Calc.% : C 38,99 H 3,27 S 28,39 Tr. 38,99 3,23 28,41
<u>2c</u> C_6H_5	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	213-215	37	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_4\text{S}_3$ Calc.% : C 47,93 H 3,27 S 23,99 Tr. 47,66 3,15 23,69
<u>2d</u> p-BrC $_6\text{H}_4$	CH_3	217-218	33	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrClO}_4\text{S}_3$ Calc.% : C 29,75 H 2,00 S 23,83 29,89 1,81 24,39
<u>2e</u> p-ClC $_6\text{H}_4$	CH_3	203-206	26	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_3$ Calc.% : C 33,43 H 2,24 S 26,77 Tr. 33,95 2,31 26,61
<u>2f</u> p-HOC $_6\text{H}_4$	CH_3	217-219	28	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}_5\text{S}_3$ Calc.% : C 35,24 H 2,66 S 28,22 Tr. 35,18 2,57 28,04

... / ...

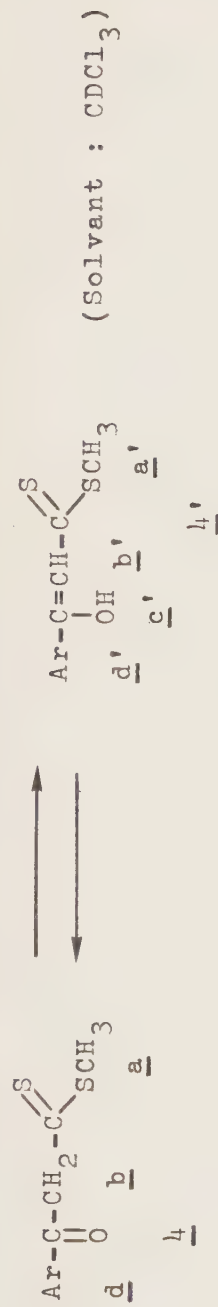
Perchlorates d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium (suite).



2

<u>2g</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	165-166	40	C ₁₁ H ₁₁ ClO ₄ S ₃	Calc. % : C 38,99 H 3,27 Tr. 38,85 3,42	
<u>2h</u>	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	245-248	78	C ₁₁ H ₁₁ ClO ₅ S ₃	Calc. % : C 37,23 H 3,12 Tr. 37,39 3,01	
<u>2i</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	210-211	64	C ₁₁ H ₁₁ ClO ₅ S ₃	Calc. % : C 37,23 H 3,12 S 27,11 Tr. 37,22 3,22 26,91	
<u>2j</u>		CH ₃	187-189	38	C ₈ H ₇ ClO ₄ S ₄	Calc. % : C 29,04 H 2,13 Tr. 29,22 2,18	
<u>2k</u>		CH ₃	176-178	50	C ₁₅ H ₁₃ ClO ₅ S ₃	Calc. % : C 44,49 H 3,24 S 23,76 Tr. 44,67 3,29 24,01	

TABLEAU IV - SPECTRES DE RMN DE QUELQUES ARYL-3 HYDROXY-3 PROPENE-2 DITHIOATES DE METHYLE.



Ar =	CH_3 a-a'	CH_2 b	CH b'	OH c'	Ar d-d'	Autres signaux
	2,65 (s)		6,89 (s)	14,95 (s)	7,35 à 7,56 (m) 2 H d-3,4,5 7,77 à 8,01 (m) 2 H d-2,6	
	2,66 (s)	4,66 (s)	6,90 (s)	15,01 (s)	7,42 et 7,82 (2d) 4 H d	- 92 -
	2,61 (s)	4,72 (s)	6,99 (s)	15,15 (s)	6,79 à 8,02 (m) 4 H d	3,86 (s) CH_3O
	2,62 (s)	4,63 (s)	6,83 (s)	15,00 (s)	7,09 (q) H d-4 7,53 (q) H d-5 7,71 (q) H d-3	H d'-4, H d'-5 et H d'-3 sont respectivement déplacés vers les champs faibles de 5,1; 7,5 et 7 Hz par rapport aux signaux de la forme 4.

SECONDE PARTIE :

N-aryl oxo-3 propanamides : 6.

Ces composés ont été préparés par condensation de quantités équimoléculaires d'ester β -cétonique et d'amine aromatique (9).

L'action de l'aniline, la p-toluidine et la p-anisidine sur l'acétylacétate d'éthyle fournit respectivement l'acétylacétanilide fondant à 86°C, l'acétylacétotoluidide fondant à 95°C et l'acétylacétoanisidide fondant à 115-116°C.

Le méthyl-2 oxo-3 butanoate d'éthyle (Eb = 187°C) et l'éthyl-2 oxo-3 butanoate d'éthyle (Eb = 190°C) ont été préparés par alkylation de l'halogénure d'alkyle correspondant sur le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle. La condensation de l'aniline conduit respectivement à la N-phényl méthyl-2 oxo-3 butanamide fondant à 138-139°C (10) et à la N-phényl éthyl-2 oxo-3 butanamide fondant à 105°C (10).

L'action de l'aniline, l'o-toluidine et l'o-anisidine sur le benzoylacétate d'éthyle, fournit respectivement la N-phényl oxo-3 phényl-3 propanamide fondant à 108°C (9), la N-o-tolyl oxo-3 phényl-3 propanamide fondant à 138-139°C (11) et la N-o-anisyl oxo-3 phényl-3 propanamide fondant à 84-86°C (11).

Perchlorates de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3 : 7.

4 g d'amide β -cétonique et 6 g de pentasulfure de phosphore sont chauffés sous reflux dans 80 cm³ de sulfure de carbone pendant environ 3 h. On chasse le solvant et on reprend le résidu par 50 cm³ d'acide acétique et quelques cm³ d'acide perchlorique à 70 %. On chauffe le mélange et filtre sur verre fritté pour éliminer les impuretés. Le filtrat est dilué par de l'eau. Les cristaux formés par refroidissement sont purifiés par cristallisation dans un mélange d'éthanol et de benzène. Cristaux gris ou jaunes. Le Tableau I rassemble les caractéristiques des perchlorates de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3.

N-aryl dithiole-1,2 imines-3 : 8.

Les perchlorates de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3 traités par une solution alcoolique d'ammoniac fournissent les imines correspondantes avec des rendements quantitatifs. On les purifie par filtration sur alumine. Cristaux jaunes; solvants de cristallisation : éther de pétrole, cyclohexane ou mélange de benzène et

d'éthanol pour les imines les moins solubles.

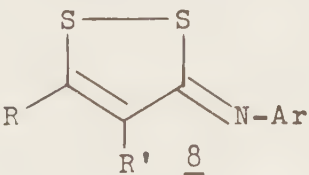
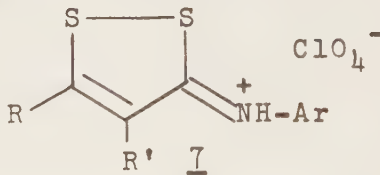
Les caractéristiques des dithiole-imines sont groupées dans les Tableaux II et III.

L'action de l'acide perchlorique sur les dithiole-imines 8, en solution dans l'éthanol, redonne les sels d'iminium correspondant 7 avec des rendements quantitatifs. Cette réaction est intéressante : l'imine purifiée par filtration sur alumine conduit au sel de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3 pur.

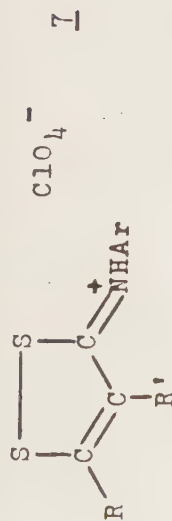
N-phényl phényl-5 dithiole-1,2 imine-3 : 8f. Nous l'avons aussi préparée par action de l'aniline sur l'iodure de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium selon (6). Les points de fusion d'échantillons des deux provenances sont identiques. Il y a aussi identité des spectres infrarouges pour les mêmes échantillons.

Spectres IR des N-aryl dithiole-1,2 imines-3 et des perchlorates de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3.

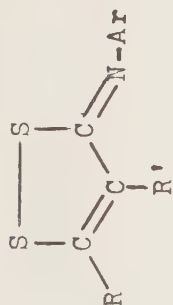
Nombres d'ondes (cm^{-1}) des bandes d'absorption dues aux liaisons C = N.

R	R'	Ar		
CH ₃	H	C ₆ H ₅	1 578	1 540
CH ₃	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	1 553	1 540
CH ₃	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	1 586	
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	1 570	1 520
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	1 570	1 517
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	1 563 (7)	
C ₆ H ₅	H	o-CH ₃ C ₆ H ₄	1 558	1 527

Perchlorates de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3

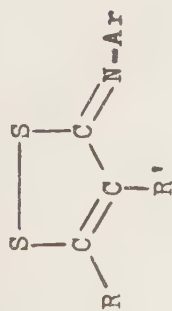


R	R'	Ar	F ^o C	Rdt%	Analyse
<u>Ia</u> CH ₃	H	C ₆ H ₅	110-112	28	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S ₂ Calc.% : C 39,02 H 3,27 N 4,55 S 20,84 Tr. 38,96 3,16 4,78 20,93
<u>Ib</u> CH ₃	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	108	51	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₄ S ₂ Calc.% : C 41,05 H 3,76 Tr. 39,79 4,03
<u>Ic</u> CH ₃	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄		32	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₅ S ₂ Calc.% : C 39,11 H 3,58 Tr.
<u>Id</u> CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	188	33	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₄ S ₂ Calc.% : C 41,05 H 3,76 N 4,35 Tr. 41,16 3,97 4,34
<u>Ie</u> CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	197-199	58	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₄ S ₂ Calc.% : C 42,91 H 4,20 N 4,17 Tr. 42,90 4,26 4,28
<u>If</u> C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	191-193	10	C ₁₅ H ₁₂ ClNO ₄ S ₂ Calc.% : C 48,71 H 3,27 N 3,79 S 17,34 Tr. 48,91 3,39 3,86 17,04
<u>Ig</u> C ₆ H ₅	H	o-CH ₃ C ₆ H ₄	202-203	10	C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₄ S ₂ Calc.% : C 50,06 H 3,68 N 3,65 S 16,71 Tr. 50,03 3,62 3,90 16,68
<u>Ih</u> C ₆ H ₅	H	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	203-205	25	C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₅ S ₂ Calc.% : C 48,05 H 3,53 Tr. 48,08 3,67



R	R'	Ar	F°C	Rdt%	Analyse (ou Référence)
<u>8a</u> CH ₃	H	C ₆ H ₅	68	90	C ₁₀ H ₉ NS ₂ Calc.% : C 57,93 H 4,38 N 6,76 S 30,93 Tr. 58,00 4,31 6,70 30,87
<u>8b</u> CH ₃	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	47	90	C ₁₁ H ₁₁ NS ₂ Calc.% : C 59,69 H 5,01 Tr. 59,83 4,88
<u>8c</u> CH ₃	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	68	98	C ₁₁ H ₁₁ NOS ₂ Calc.% : C 55,66 H 4,67 Tr. 55,58 4,58
<u>8d</u> CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	42	90	C ₁₁ H ₁₁ NS ₂ Calc.% : C 59,19 H 5,01 N 6,23 Tr. 59,75 5,15 6,25
<u>8e</u> CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	liquide	90	C ₁₂ H ₁₃ NS ₂ Calc.% : C 61,23 H 5,57 N 5,95 Tr. 60,97 5,45 5,70
<u>8f</u> C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	131,5	95	C ₁₅ H ₁₁ NS ₂ (6)
<u>8g</u> C ₆ H ₅	H	o-CH ₃ C ₆ H ₄	102	90	C ₁₆ H ₁₃ NS ₂ Calc.% : C 67,80 H 4,62 N 4,94 S 22,63 Tr. 68,10 4,64 4,86 22,45
<u>8h</u> C ₆ H ₅	H	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	116-117	94	C ₁₆ H ₁₃ NOS ₂ Calc.% : C 64,18 H 4,38 N 4,68 Tr. 64,02 4,65 4,85

TABLEAU III - SPECTRES DE RMN DES N-ARYL DITHIOLE-1,2 IMINES-3.



8

	R	R'	Ar	
<u>8a</u>		2,25 (d) J=1,05 Hz	3 H	6,50 (d) J=1,05 Hz
<u>8b</u>		2,22 (d) J=1 Hz	3 H	6,48 (d) J=1 Hz
<u>8c</u>		2,20 (d) J=1 Hz	3 H	6,45 (d) J=1 Hz

- 97 -

... / ...

Tableau III (suite).

<u>8d</u>		2,08 (d) 3 H J=0,75 Hz	2,26 (d) 3 H J=0,75 Hz	6,86 à 7,56 (m) 5 H
<u>8e</u>		2,11 (s) 3 H	1,1 (t) 3 H J=7,6 Hz 2,56 (q) 2 H J=7,6 Hz	6,84 à 7,50 (m) 5 H
<u>8f</u>		6,98 à 7,75 (m) 10 H	7,06 (s) H	6,98 à 7,75 (m) 10 H
<u>8g</u>		6,81 à 7,25 (m) 5 H	7,08 (s) H	7,25 à 7,66 (m) 4 H 2,21 CH3 (s)
<u>8h</u>		6,76 à 7,32 (m) 5 H	7,15 (s) H	7,32 à 7,80 (m) 4 H

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull. Soc. chim., 1959, p. 1398; 1962, p. 2182, 2187 et 2194.
- (²) M. SAQUET et A. THUILLIER, Bull. Soc. chim., 1967, p. 2841.
- (³) A. LUTTRINGHAUS et U. SCHMIDT, Bri. Pat. n° 730.058 (16 décembre 1952).
- (⁴) A. LUTTRINGHAUS et U. SCHMIDT, Chem. Ztg., 1953, 77, 135.
- (⁵) U. SCHMIDT, A. LUTTRINGHAUS et F. HÜBINGER, Ann. Chem., 1960, 631, 138.
- (⁶) Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1961, p. 614.
- (⁷) C. PAULMIER, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1965, p. 2463.
- (⁸) A. VOGEL, Pratical Organic Chemistry, 3ème édition, Longmans (London), 1962, p. 725, p. 837 et p. 676.
- (⁹) Organic Syntheses, Collective Volume III, John Wiley and Sons, 1955, p. 10, 11 et 108.
- (¹⁰) Agfa Akt. Ges., Brevet anglais n° 861.138, 1961
Chem. Abstr., 1961, 55, 17.317 i.
- (¹¹) G. H. BROWN, J. FIGUERAS, R. J. GLEDHILL, C. J. KIBLER, F. C. McGROSSEN, S. M. PARMETER, P. W. VITTUM et A. WEISSBERGER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2919.
- (¹²) E. CAMPAIGNE et R. D. HAMILTON, J. org. Chem., 1964, 29, 2877.

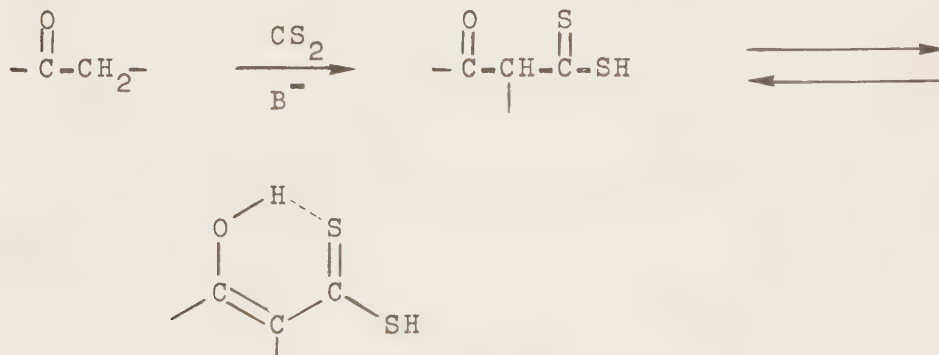
CHAPITRE V

CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE SUR LA PYRROLIDINONE-2 :

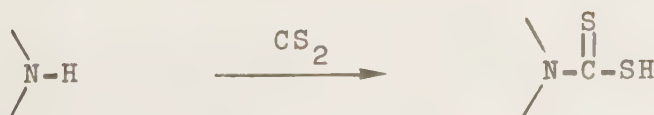
DERIVES SULFURES ET AZOTES

Nous nous proposons d'utiliser certains résultats des chapitres précédents pour cycliser et transformer en sels les dérivés de condensation du sulfure de carbone sur la pyrrolidinone-2 1.

La réaction de condensation du sulfure de carbone sur les méthylènes en α d'un groupement carbonyle a fait l'objet de nombreuses publications (¹) à (³) depuis une dizaine d'années.



Par ailleurs, il est bien connu que le sulfure de carbone réagit sur les amines primaires et secondaires en donnant des acides dithiocarbamiques.

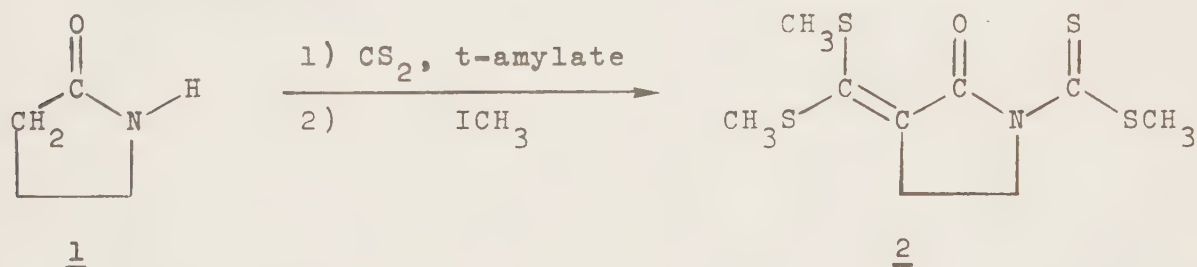


Il était intéressant d'étudier la condensation du sulfure de carbone sur des molécules contenant à la fois des groupements CH_2 et des groupements NH en α d'un carbonyle, afin de dégager dans un premier temps les possibilités de condenser sélectivement le sulfure de carbone sur l'atome de carbone ou l'atome d'azote.

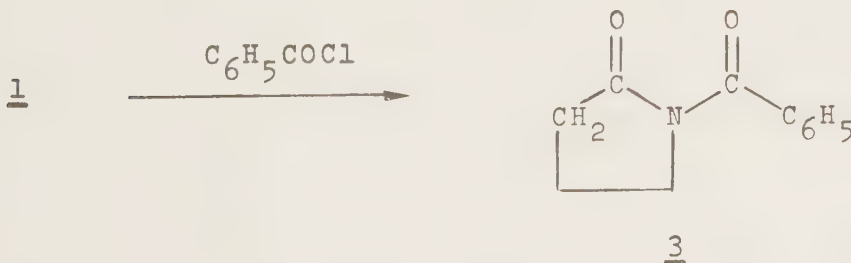
Au laboratoire, J. C. MESLIN a entrepris l'étude d'ensemble de la condensation du sulfure de carbone sur les lactames. Ici nous nous bornons au cas de la pyrrolidinone-2 sur laquelle nous avons aussi opéré accessoirement diverses réactions.

1 - Condensation du sulfure de carbone sur la pyrrolidinone-2 et son dérivé N-benzoylé.

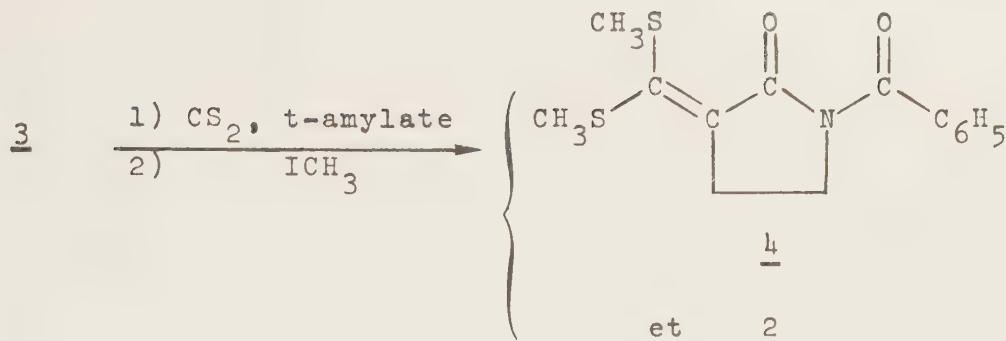
Le sulfure de carbone a été condensé sur la pyrrolidinone-2 en présence d'amylate tertiaire de sodium. Quelles que soient les proportions de réactifs utilisées, le seul composé isolé, après méthylation : le [bis(méthylthio) méthylène]-3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1 de méthyle 2 correspond à la substitution du méthylène en α du carbonyle et à la substitution du groupement NH.



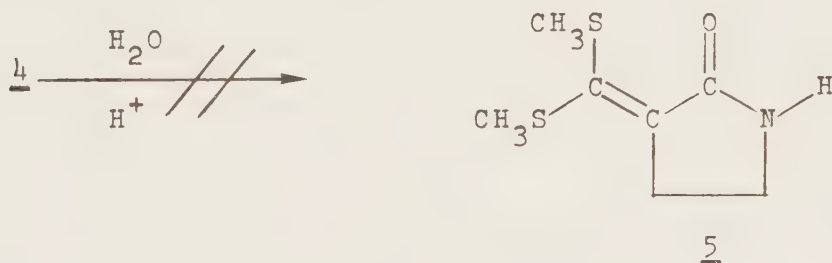
En substituant l'hydrogène du groupement NH par le radical benzoyle, nous espérons éviter la condensation de sulfure de carbone sur l'azote :



La condensation du sulfure de carbone sur la benzoyl-1 pyrrolidinone-2 3 fournit, après méthylation, en quantité prépondérante la benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone-2 4 attendue. La structure de 4 est confirmée par son analyse centésimale et son spectre de RMN. On obtient dans la même préparation une certaine quantité de composé 2 correspondant à la substitution par le sulfure de carbone du groupement benzoyle.



Nous avons éprouvé des difficultés à hydrolyser le composé 4. L'huile obtenue semble correspondre à une ouverture du cycle pyrrolidinique : nous n'avons pas isolé le composé débenzoylé 5 (*).

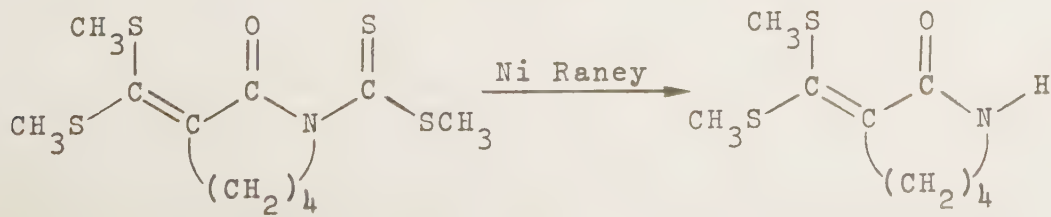


Le blocage du groupement NH par acylation ne donne pas de meilleurs résultats. La condensation du sulfure de carbone sur l'acétyl-1 pyrrolidinone-2 fournit un mélange de plusieurs composés.

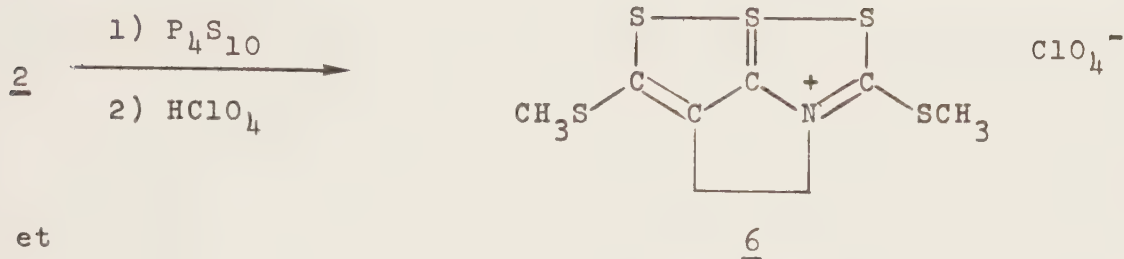
2 - Action du pentasulfure de phosphore et de l'acide perchlorique sur le [bis(méthylthio) méthylène]-3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1 de méthyle et sur la benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone-2.

L'action successive de pentasulfure de phosphore et

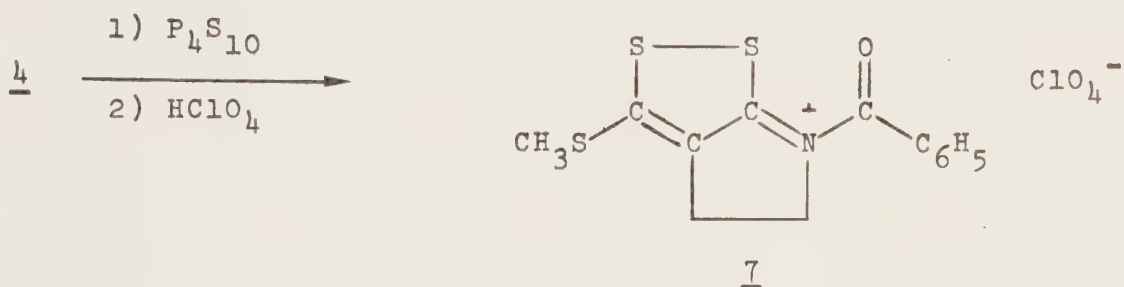
(*) Dans la série du caprolactame, J. C. MESLIN a obtenu, avec de faibles rendements, l'hydrogénolyse de la liaison C-N en utilisant comme réactif le nickel de Raney désactivé par l'acétone :



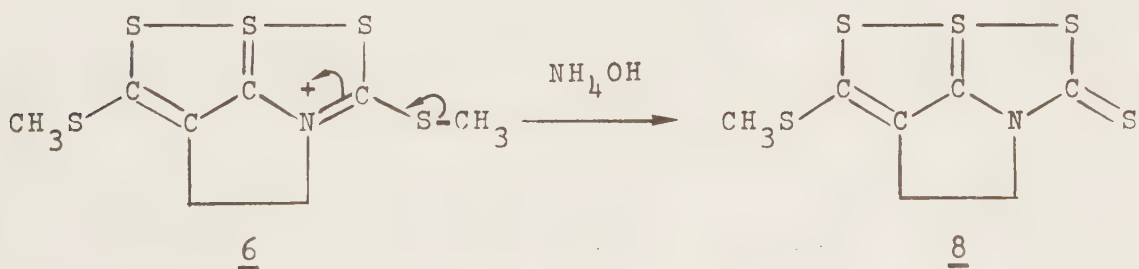
d'acide perchlorique sur les composés 2 et 4 conduit aux perchlorates 6 et 7 ci-dessous :



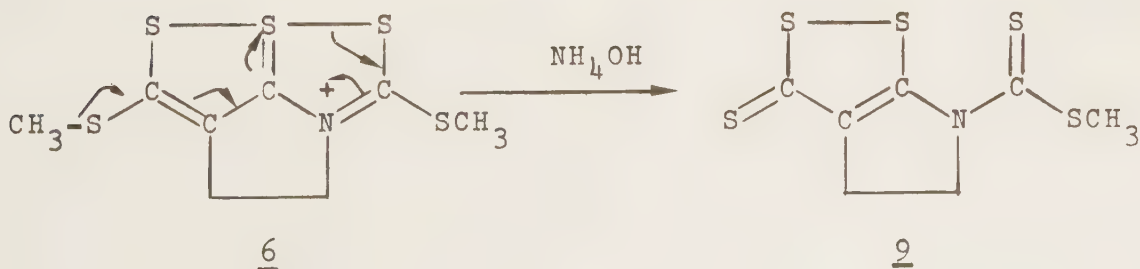
et



L'ammoniaque provoque la déméthylation du perchlorate 6. On peut envisager pour la thione résultante les structures 8 ou 9.

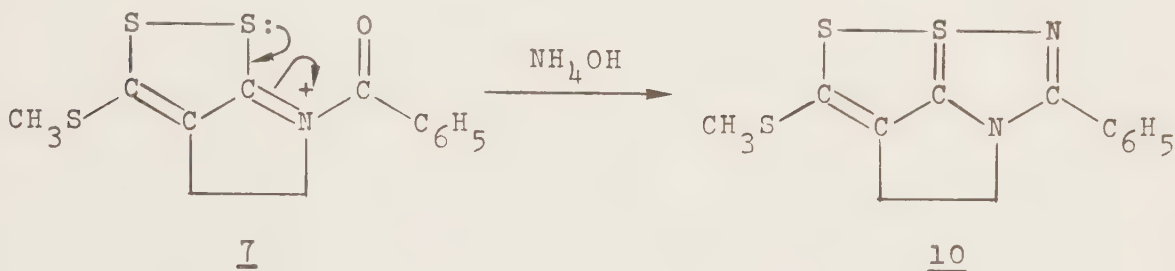


ou



Des essais en cours, de synthèse indirecte du composé 9, devraient permettre de lever l'indétermination ci-dessus.

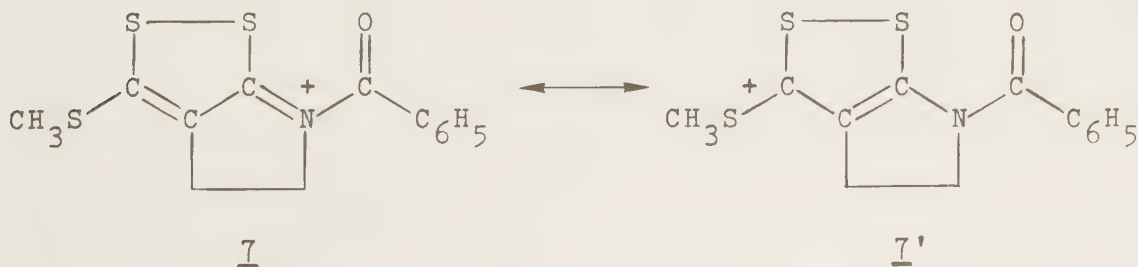
Le comportement du perchlorate 7 à l'égard de l'ammoniaque est différent :

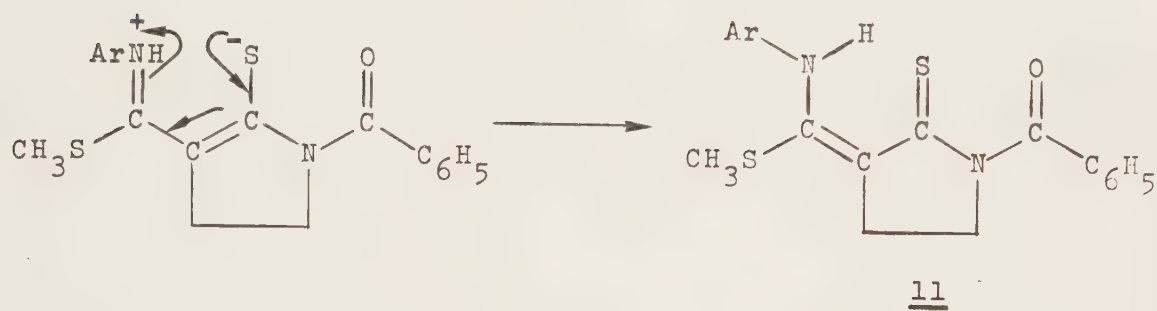
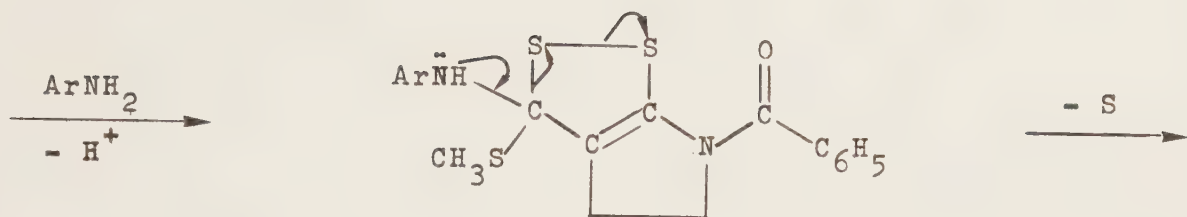


On obtient avec un faible rendement un composé jaune fondant à 210°C. L'analyse centésimale serait en bon accord avec la structure méthylthio-2 phényl-5 dithia-1,6aS^{IV} diaza-4a,6 dihydro-3,4 cyclopenta[c,d] pentalène 10.

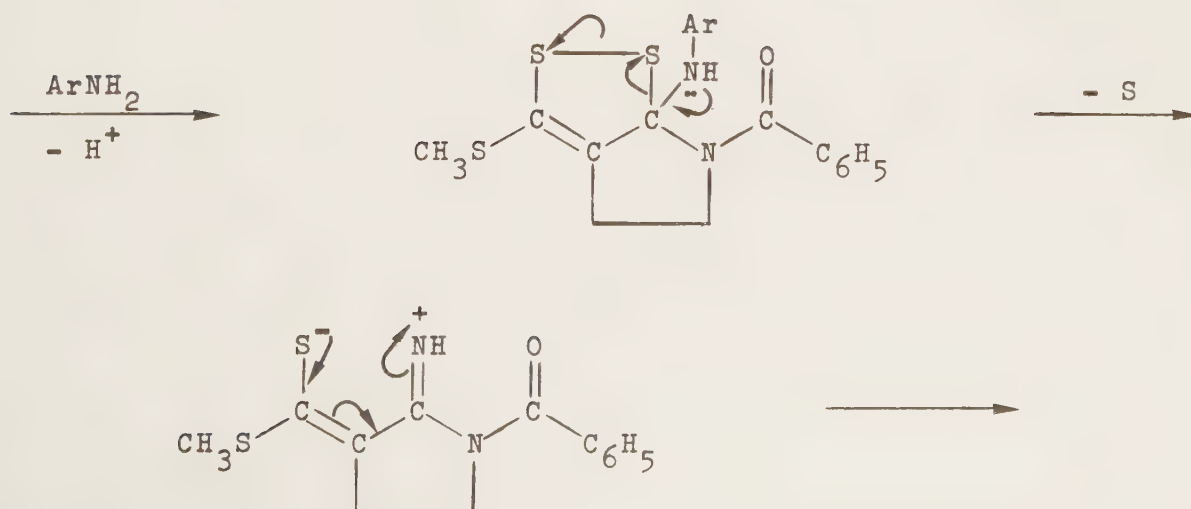
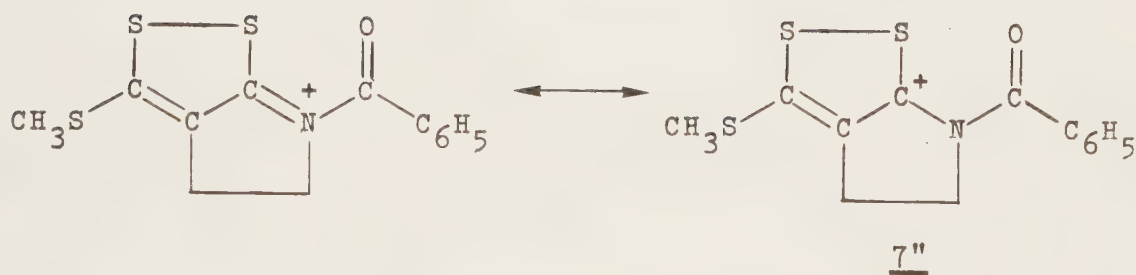
3 - Action des arylamines sur le perchlorate de diméthylthio-2,5 trithia-1,6,6aS^{IV} azonia-2a dihydro-3,4 cyclopenta [c,d] pentalène et sur le perchlorate de benzoyl-6 méthylthio-3 dihydro-4,5 dithiolo-1,2 [3,4-b] pyrrolium.

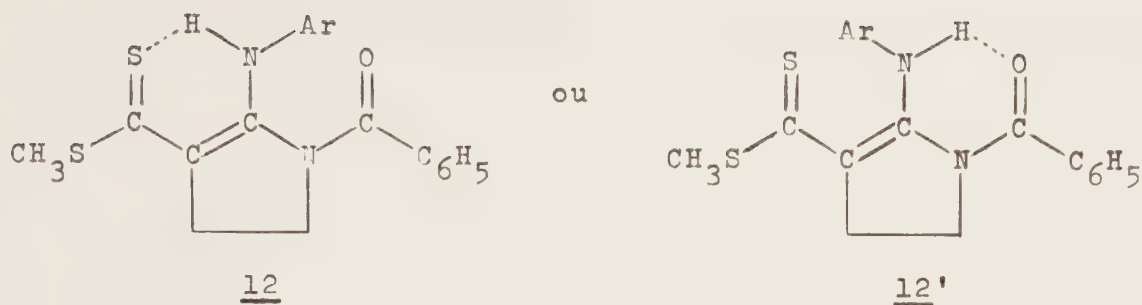
Les arylamines, réagissant sur le perchlorate 7, conduisent à des composés correspondant au remplacement d'un atome de soufre par le radical ArNH. On peut envisager les réactions suivantes :





ou

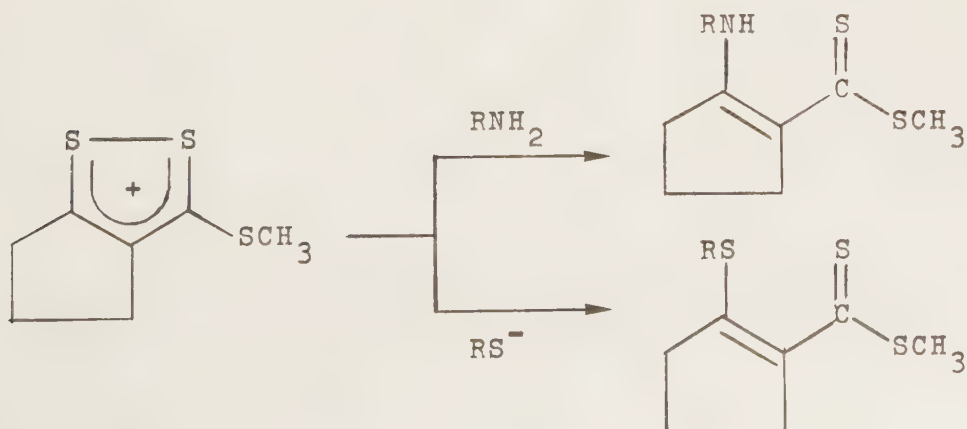




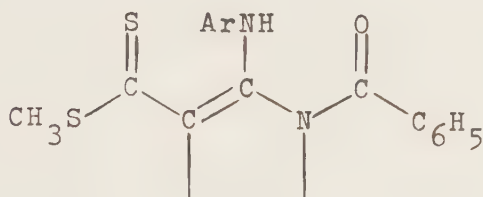
La formation de 11 paraît peu probable car les réactions connues impliquant l'attaque d'une arylamine sur un carbocation du type 7' conduisent à une imine avec dégagement de méthane-thiol :



La réaction conduisant à 12 est beaucoup plus vraisemblable. Cette réaction est analogue à celles mentionnées dans la littérature relatives à l'attaque des sels de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium par les alkylamines ou les thiolates ⁽⁴⁾ et ⁽⁵⁾ :



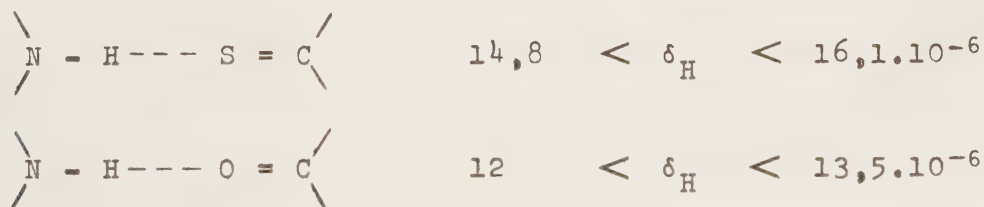
Arylamino-2 benzoyl-1 Δ²-pyrroline carbodithioates-3 de méthyle.



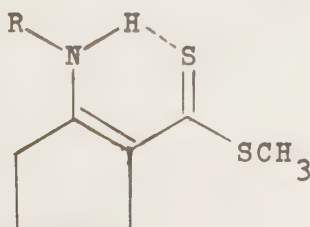
12

	Ar	F° C	Rdt%
<u>12a</u>	C ₆ H ₅	181-183	64
<u>12b</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	208-211	40
<u>13c</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	174-176	49

Les spectres de RMN des composés 12 sont en bon accord avec la structure proposée. Les déplacements chimiques du proton lié à l'azote se situent entre 13,7 et 13,8.10⁻⁶. Sur une série d'aminopropènethiones et d'aminopropénones (6) à (8) nous avons relevé les déplacements suivants pour les hydrogènes chélatés :

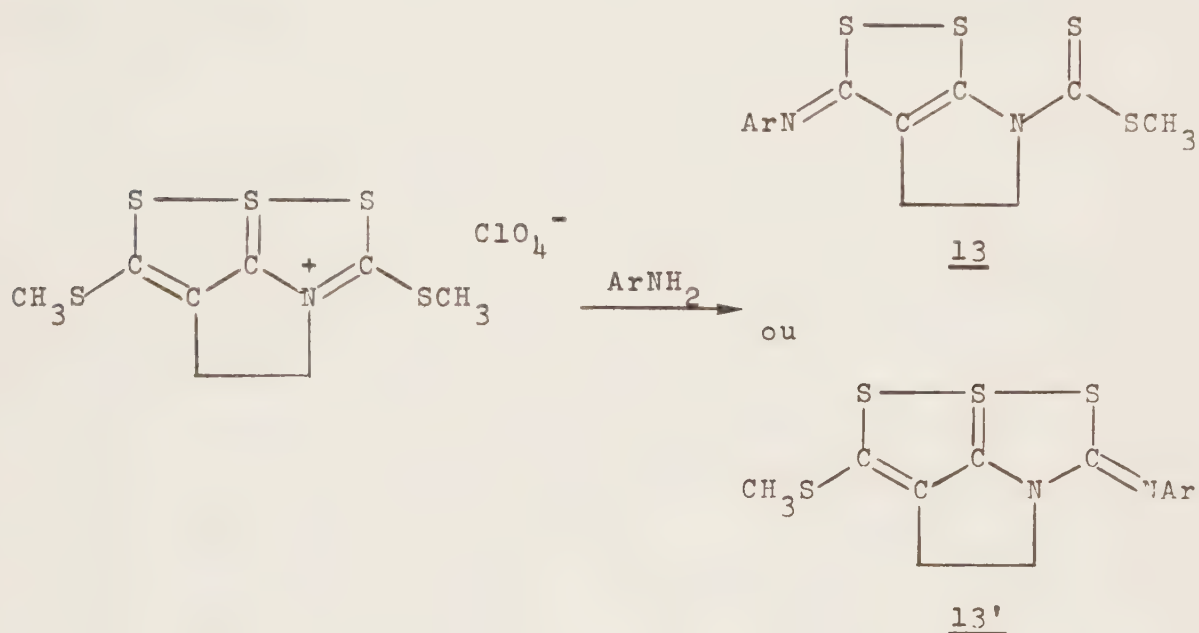


M. SAQUET et A. THUILLIER (9) mentionnent que le proton chélaté par le groupement thiocarbonyle est localisé à 13,95.10⁻⁶ dans le phénylamino-2 cyclopentène carbodithioate-1 de méthyle.

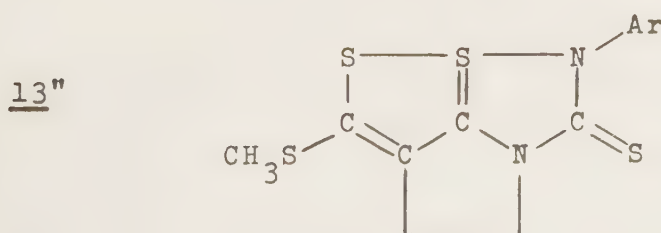


Les renseignements de RMN ne permettent finalement pas d'affirmer si la chélation est produite par le groupement thiocarbonyle (12) ou par le groupement carbonyle (12').

Les arylamines réagissant sur le perchlorate 6 fournissent des composés jaunes bien cristallisés. L'analyse des spectres de RMN ne permet pas de trancher entre les structures 13 et 13'.



La présence d'un groupement arylamino paraît bien établie. L'allure des signaux RMN correspondants (spectres peu étalés, inexistence de deux multiplets 2H et 3H nettement séparés que l'on rencontre par exemple avec le groupe phényle relié à un azote trigonal libre de contrainte stérique) est tout à fait comparable à celle des imines décrites au chapitre IV. On peut donc écarter les structures du type 13''.

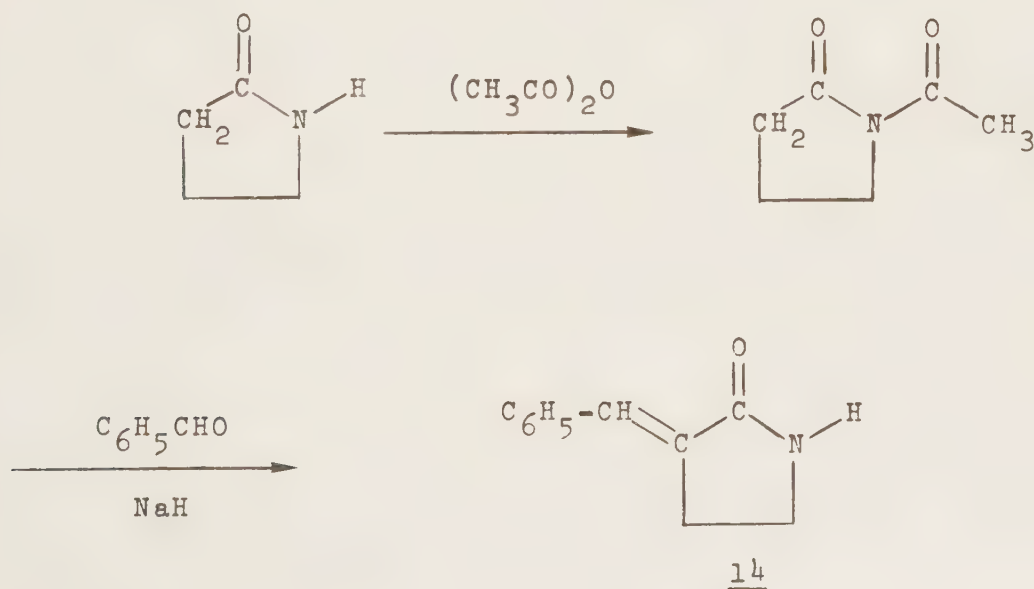


Ar		F° C	Rdt%
<u>13</u> (ou 13')a	C ₆ H ₅	178-179	60
<u>13</u> (ou 13')b	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	190-193	72
<u>13</u> (ou 13')c	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	188-190	75

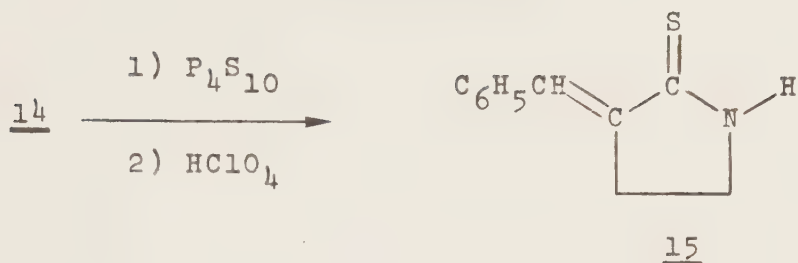
Avec l'acide perchlorique, les imines 13 ou 13' donnent les perchlorates correspondants : les rendements sont quantitatifs.

4 - Réactions diverses.

L'acétyl-1 pyrrolidinone-2 réagit sur le benzaldéhyde, en présence d'hydrure de sodium, en donnant la benzylidène-3 pyrrolidinone-2 14.

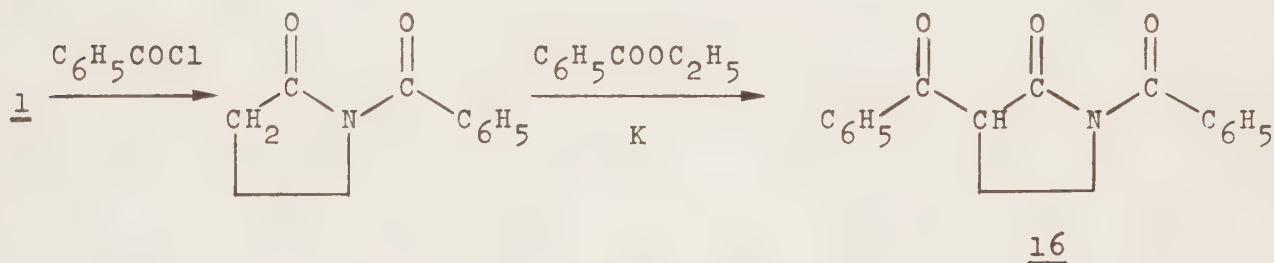


L'action successive de pentasulfure de phosphore et d'acide perchlorique sur le composé 14 fournit simplement le thiolactame correspondant 15 :

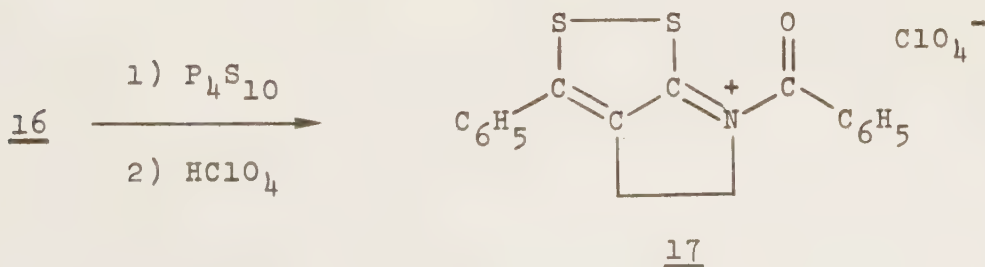


La même réaction sur les chalcones, au chapitre III, avait conduit aux perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium après addition d'hydrogène sulfuré sur la double liaison.

La double benzoylation de la pyrrolidinone-2 conduit à la dibenzoyl-1,3 pyrrolidinone-2 16 selon :



Le composé 16 traité par le pentasulfure de phosphore et l'acide perchlorique fournit le perchlorate de benzoyl-6 phényl-3 dihydro-4,5 dithiolo-1,2 [3,4-b] pyrrolium 17.



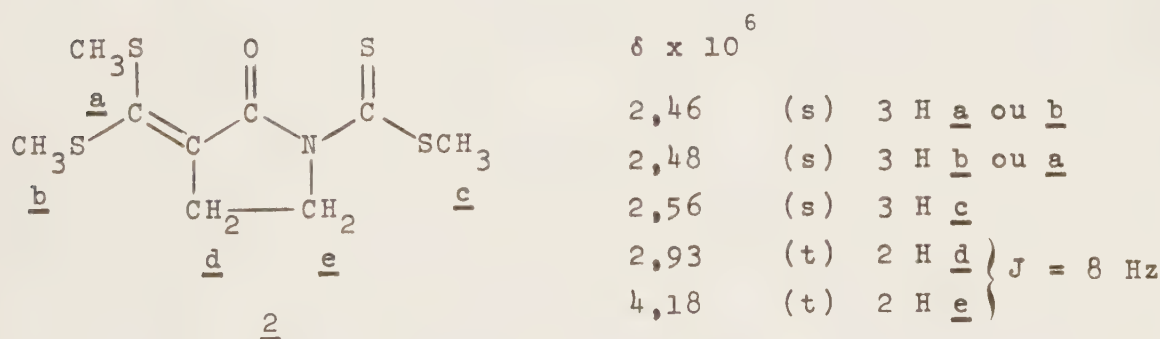
PARTIE EXPERIMENTALE

[Bis(méthylthio) méthylène]-3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1
de méthyle : 2.

La condensation de sulfure de carbone sur la pyrrolidinone-2 s'effectue en présence d'une solution benzénique 2N d'amylate tertiaire de sodium selon le mode opératoire habituel. Elle est suivie de l'action d'iodure de méthyle. Quelles que soient les proportions de réactifs utilisées on isole des cristaux jaunes fondant à 117°C. Rdt = 25 %.

Analyse : $C_9H_{13}NOS_4$ Calc.% : C 38,68 H 4,69 N 5,01 S 45,90
 Tr. 38,66 4,83 5,10 45,96

Spectre de RMN (solvant : $CDCl_3$).



Spectre IR (KBr). $\nu_{C=O} = 1684 \text{ cm}^{-1}$.

Benzoyl-1 pyrrolidinone-2 : 3.

L'action du chlorure de benzoyle sur la pyrrolidinone-2 dans la pyridine fournit la benzoyl-1 pyrrolidinone-2. Cristaux blancs fondant à 92°C (12).

Spectre IR (KBr). $\nu_{C=O} = 1665 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.
 (lactame) (acyle)

Benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone-2 : 4.

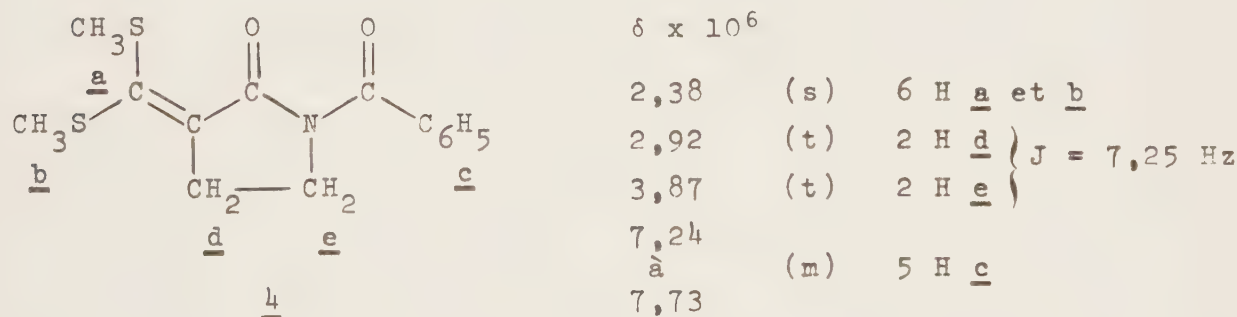
L'action successive de sulfure de carbone et d'iodure de méthyle sur la benzoyl-1 pyrrolidinone-2 est conduite comme précédemment. Le produit de la réaction fournit par cristallisation dans l'éthanol la benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone-2 4 attendue, fondant à 111-112°C. Rdt = 60 %.

Les eaux mères sont concentrées et filtrées sur alumine. La solution jaune recueillie par élution avec du benzène laisse déposer des cristaux jaunes de [bis(méthylthio) méthylène]-3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1 de méthyle 2 avec un rendement de 5 %.

Benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone-2.

Analyse : $C_{14}H_{15}NO_2S_2$ Calc.% : C 57,31 H 5,15 N 4,77 S 21,86
Tr. 57,33 5,19 5,06 21,71
57,55 5,17 4,76 21,83

Spectre de RMN (solvant : $CDCl_3$).



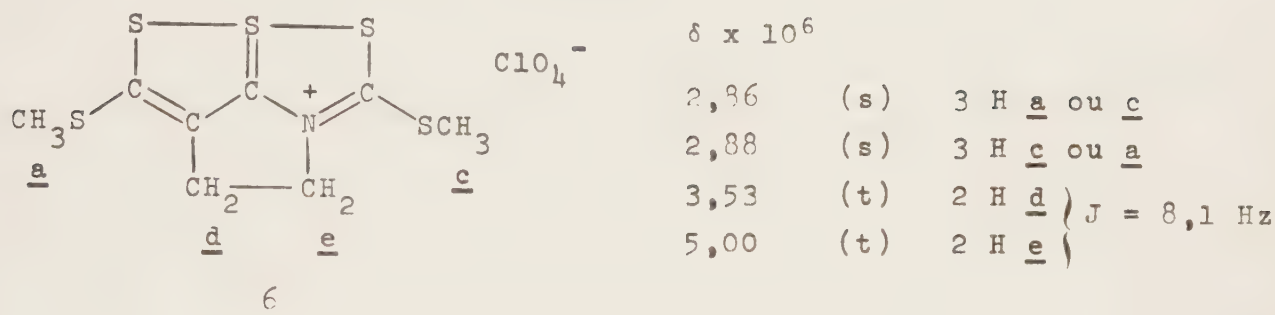
Spectre IR (KBr). $\nu_{C=O} = 1660 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1702 \text{ cm}^{-1}$.
(lactame) (acyle)

Perchlorate de diméthylthio-2,5 trithia-1,6,6aS^{IV} azonia-2a dihydro-3,4 cyclopenta[c,d] pentalène : 6.

2 g de composé triméthylé 2 sont traités successivement par le pentasulfure de phosphore et l'acide perchlorique selon le mode de préparation décrit au chapitre IV dans la synthèse des sels d'alkylthio-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylium. Cristaux jaunes (acide acétique) fondant à 270°C en se décomposant. Rdt = 60 %.

Analyse : $C_8H_{10}ClNO_4S_5$ Calc.% : C 25,29 H 2,65 N 3,69 S 42,20
Tr. 25,46 2,68 3,71 42,20

Spectre de RMN (solvant : CF_3COOD).

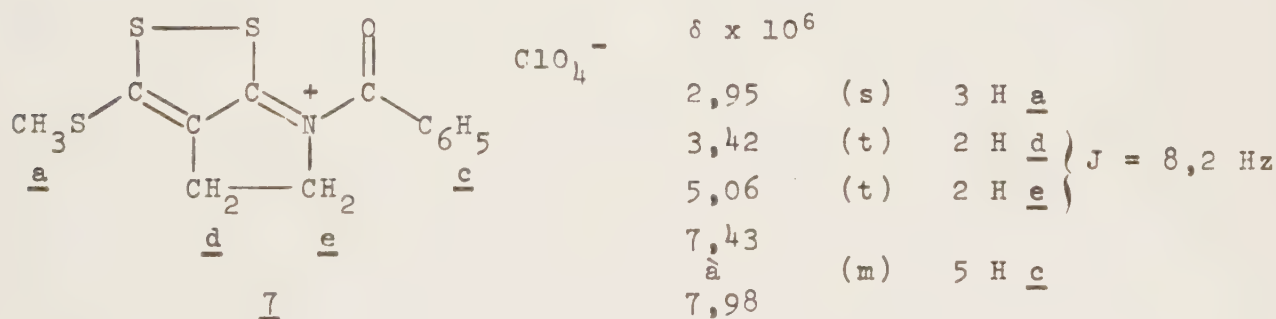


Perchlorate de benzoyl-6 méthylthio-3 dihydro-4,5 dithiolo-1,2
[3,4-b] pyrrolium : 7.

On utilise le mode opératoire habituel dans l'action successive de pentasulfure de phosphore et d'acide perchlorique sur le composé 4. Cristaux jaunes (acide acétique) fondant à 238-241°C. Rdt = 75%.

Analyse : $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClNO}_5\text{S}_3$ Calc.% : C 39,64 H 3,07 N 3,56
Tr. 39,39 2,99 3,61
39,35 3,03 3,59

Spectre de RMN (solvant : CF_3COOD).



Spectre IR (KBr). $\nu_{\text{C=O}} = 1632 \text{ cm}^{-1}$.

Action de l'ammoniaque sur le perchlorate 6.

A 0,5 g de perchlorate 6 en suspension dans 50 cm^3 d'éthanol, on ajoute quelques cm^3 d'une solution d'ammoniaque diluée au demi. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution. On dilue par de l'eau, puis on extrait le mélange par du benzène. La solution benzénique est concentrée et chromatographiée sur alumine. Cristaux jaunes fondant à 204-205°C en se décomposant. Rdt = 10%.

Analyse : $C_7H_7NS_5$ Calc.% : C 31,67 H 2,66 N 5,27 S 60,39
Tr. 31,69 2,51 5,52 59,69

Nous espérons lever l'indétermination par une synthèse indirecte entre la structure de méthylthio-5 trithia-1,6,6aS^{IV} aza-2a tétrahydro-2,2a,3,4 cyclopenta[c,d] pentalène thione-2 8 et la structure thioxo-3 dihydro-4,5 3H-dithiolo-1,2 [3,4-b] pyrrole carbodithioate-6 de méthyle 9.

Action de l'ammoniaque sur le perchlorate 7.

Le mode opératoire est identique au précédent. Le méthylthio-2 phényl-5 dithia-1,6aS^{IV} diaza-4a,6 dihydro-3,4 cyclopenta [c,d] pentalène 10 obtenu se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 205-210°C en se décomposant. (Solvant de cristallisation : mélange benzène-éthanol). Rdt = 8 %.

Analyse : $C_{13}H_{12}N_2S_3$ Calc.% : C 53,39 H 4,14 N 9,58 S 32,89
Tr. 53,78 4,18 9,40 32,63

Arylamino-2 benzoyl-1 Δ2-pyrroline carbodithioates-3 de méthyle :

12.

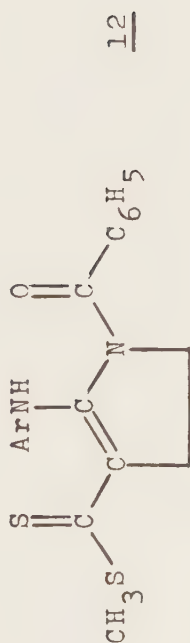
A 1 g de perchlorate 7 dans 50 cm³ d'éthanol on ajoute sous agitation un léger excès d'arylamine. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution totale du mélange et apparition d'une coloration orangée. On chasse l'éthanol par distillation et on reprend le résidu par du benzène. La solution est lavée avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau jusqu'à neutralité. La solution benzénique est séchée sur sulfate de sodium, concentrée et chromatographiée sur alumine. L'élution par du benzène fournit des cristaux jaunes. Ils sont cristallisés dans un mélange éthanol-benzène. Les Tableaux I et II rassemblent les caractéristiques des composés 12.

Spectres IR (KBr).

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ar} = C_6H_5 \\ " = p-CH_3OC_6H_4 \\ " = p-CH_3C_6H_4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \nu_{C=O} = 1\ 672\ \text{cm}^{-1} \\ " = 1\ 680\ \text{cm}^{-1} \\ " = 1\ 678\ \text{cm}^{-1} \end{array} \right.$$

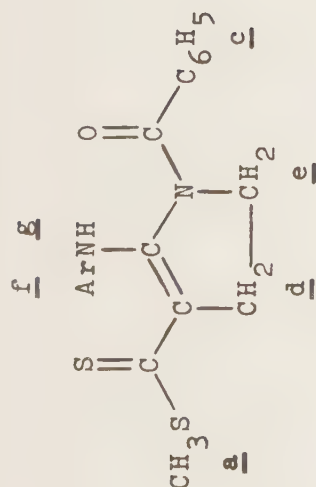
TABLEAU I

Arylamino-2 benzoyl-1 Δ2-pyrroline carbodithioates-3 de méthyle



Ar	F°C	Rdt%	Analyse									
<u>12a</u> C ₆ H ₅	181-183	64	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ OS ₂	Calc.% Tr.	: C 64,31	H 5,20	5,12 5,20	N 7,90	S 7,52	18,09 17,77		
<u>12b</u> p-CH ₃ C ₆ H ₄	208-211	40	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ OS ₂	Calc.% Tr.	: C 65,11	H 5,46	5,47 5,46	N 7,60	S 7,59	17,40 17,51		
<u>12c</u> p-CH ₃ OC ₆ H ₄	174-176	49	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂	Calc.% Tr.	: C 62,72	H 5,08	5,24 5,08	N 7,29	S 7,20	16,68 16,50		

TABLEAU II - SPECTRES DE RMN



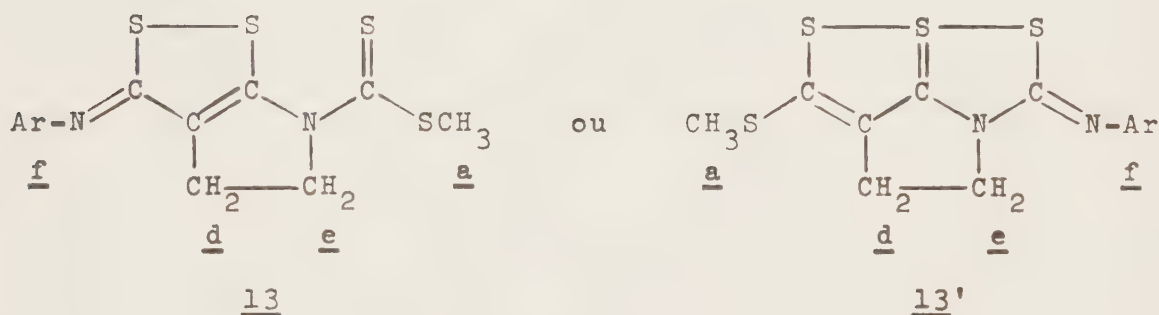
12 (solvant : CDCl₃)

Ar	-S-CH ₃ <u>a</u>	-CH ₂ - <u>d</u>	-CH ₂ -N- <u>e</u>	N-H <u>g</u>	Protons aromatiques	Divers
<u>12a</u> C ₆ H ₅	2,66 (s)	3,07 (t) J=7,6 Hz	4,07 (t) J=7,6 Hz	13,7 (s.e.)	6,66 à 7,58 (m) 10 H <u>c</u> et <u>f</u>	
<u>12b</u> p-CH ₃ -C ₆ H ₄ <u>b</u> <u>f</u>	2,66 (s)	3,05 (t) J=7,6 Hz	4,05 (t) J=7,6 Hz	13,8 (s.e.)	6,66 et 6,92 (d) 4 H <u>f</u> (AA'BB') J=8,5 Hz 7,27 5 H <u>c</u> (s)	2,22 (s) 3 H <u>b</u>
<u>12c</u> p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ <u>b</u> <u>f</u>	2,66 (s)	3,03 (t) J=7,6 Hz	4,04 (t) J=7,6 Hz	13,8 (s.e.)	6,68 4 H <u>f</u> (m) 7,20 à 7,51 5 H <u>c</u> (m)	3,68 (s) 3 H <u>b</u>

Action des arylamines sur le perchlorate 6.

A 1 g de perchlorate 6 dans 100 cm³ d'éthanol on ajoute sous agitation un excès d'arylamine. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution du mélange réactionnel. On chasse l'éthanol par distillation. Le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur alumine. La solution jaune obtenue par élution avec du benzène fournit des cristaux jaunes (éthanol). Les Tableaux III et IV rassemblent les caractéristiques des composés préparés.

TABLEAU III



Ar	F°C	Rdt%	Analyse
<u>13a</u> C ₆ H ₅	178-179	60	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S ₄ Calc.% : C 48,11 H 3,73 N 8,63 S 39,53 Tr. 48,57 3,39 8,56 39,65
<u>13b</u> p-CH ₃ C ₆ H ₄	190-193	72	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S ₄ Calc.% : C 49,67 H 4,17 N 8,27 S 37,89 Tr. 48,61 4,21 7,66 38,09
<u>13c</u> p-CH ₃ OC ₆ H ₄	188-190	75	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OS ₄ Calc.% : C 47,43 H 3,98 N 7,90 S 36,18 Tr. 47,58 3,90 7,71 36,16

TABLEAU IV - SPECTRES DE RMN



Ar	-S-CH ₃ <u>a</u>	-CH ₂ - <u>d</u>	-CH ₂ -N <u>e</u>	Aromatiques <u>f</u>	Autres substituants
<u>13a</u> C ₆ H ₅	2,59 (s)	3,20 (t) J=8,5 Hz	4,38 (t) J=8,5 Hz	6,76 à 7,26 (m)	
<u>13b</u> p-CH ₃ -C ₆ H ₄ <u>b</u>	2,59 (s)	3,21 (t) J=8,65 Hz	4,37 (t) J=8,65 Hz	6,80 et 7,03 (2d) (AA',BB') J=8,5 Hz	2,29 (s) 3 H <u>b</u>
<u>13c</u> p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ <u>b</u>	2,63 (s)	3,25 (t) J=8,5 Hz	4,42 (t) J=8,5 Hz	6,87 et 7,06 (2d) (AA',BB') J=8,5 Hz	3,80 (s) 3 H <u>b</u>

Perchlorates des imines 13 (ou 13').

REACTIONS DIVERSES.

L'acétyl-1 pyrrolidinone-2 est préparée par action de l'anhydride acétique sur la pyrrolidinone-2 selon ⁽¹⁰⁾.
Eb₁₂ = 109-110°C.

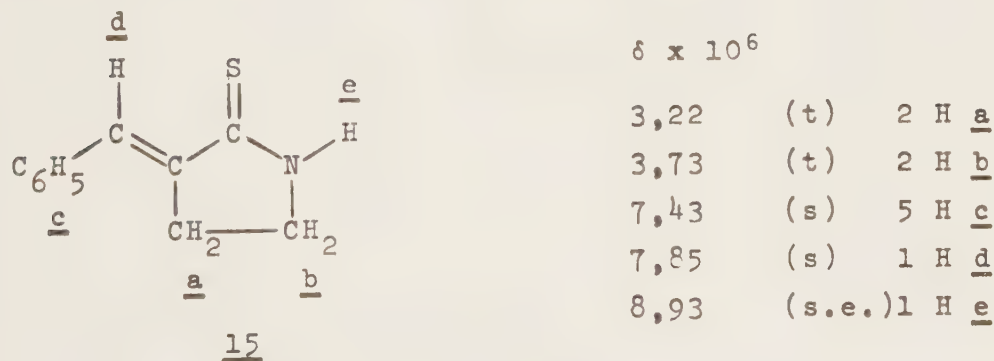
La condensation d'aldéhyde benzoïque en présence de trois équivalents d'hydruure de sodium sur l'acétyl-1 pyrrolidinone-2 fournit la benzylidène-3 pyrrolidinone-2. Cristaux blancs fondant à 174-175°C ⁽¹¹⁾.

Benzylidène-3 thiopyrrolidinone-2 : 15.

3 g de benzylidène-3 pyrrolidinone-2 et 6 g de penta-sulfure de phosphore sont traités selon le même mode opératoire que celui utilisé au chapitre III pour la sulfuration des chalcones et des β-dicétones. On n'obtient pas le perchlorate escompté, mais la benzylidène-3 thiopyrrolidinone-2. Elle est purifiée par filtration sur alumine et cristallisation dans un mélange d'éthanol et d'éther de pétrole. Cristaux jaunes fondant à 146-149°C.
Rdt = 40 %.

Analyse : C₁₁H₁₁NS Calc.% : C 69,80 H 5,86 N 7,40 S 16,94
Tr. 69,60 5,87 7,42 17,02

Spectre de RMN (solvant : CDCl₃).



Dibenzoyl-1,3 pyrrolidinone-2 : 16.

La condensation de benzoate d'éthyle en présence de potassium sur la benzoyl-1 pyrrolidinone-2 selon les indications de la littérature ⁽¹²⁾ fournit la dibenzoyl-1,3 pyrrolidinone-2 16. L'huile jaune obtenue est utilisée brute dans la réaction suivante.

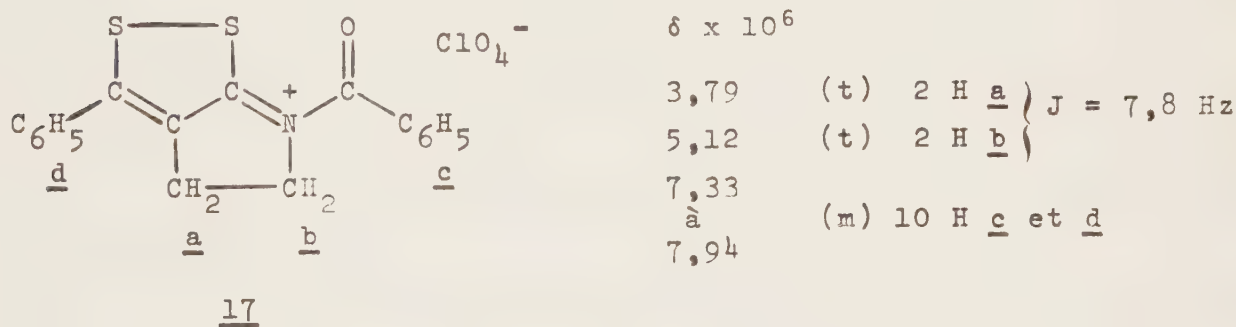
Perchlorate de benzoyl-6 phényl-3 dihydro-4,5 dithiolo-1,2

[3,4-b] pyrrolium : 17.

L'huile jaune obtenue ci-dessus est traitée par le pentasulfure de phosphore, puis l'acide perchlorique selon le même mode opératoire que celui décrit au chapitre IV dans la préparation des sels d'iminium. Cristaux jaune-brun (acide acétique) fondant à 228°C. Rdt = 10 %.

Analyse : $C_{18}H_{14}ClNO_5S_2$ Calc.% : C 51,00 H 3,33 N 3,30 S 15,13
Tr. 51,15 3,27 3,55 15,48

Spectre de RMN (solvant : CF_3COOD).



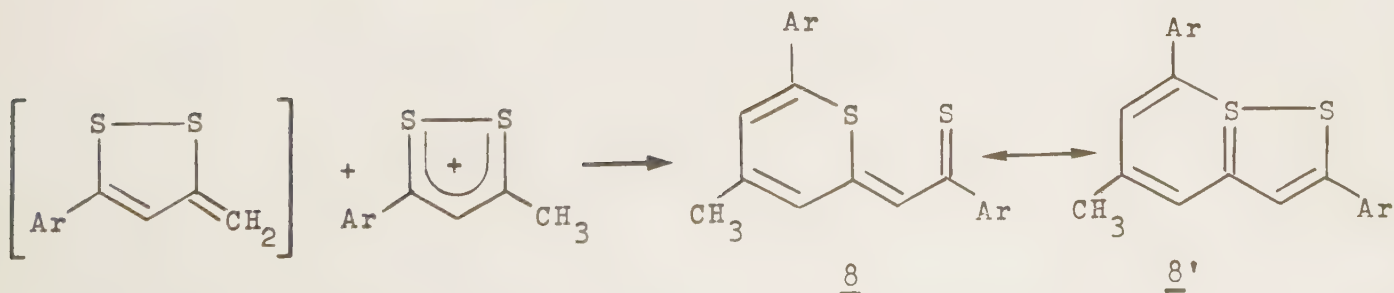
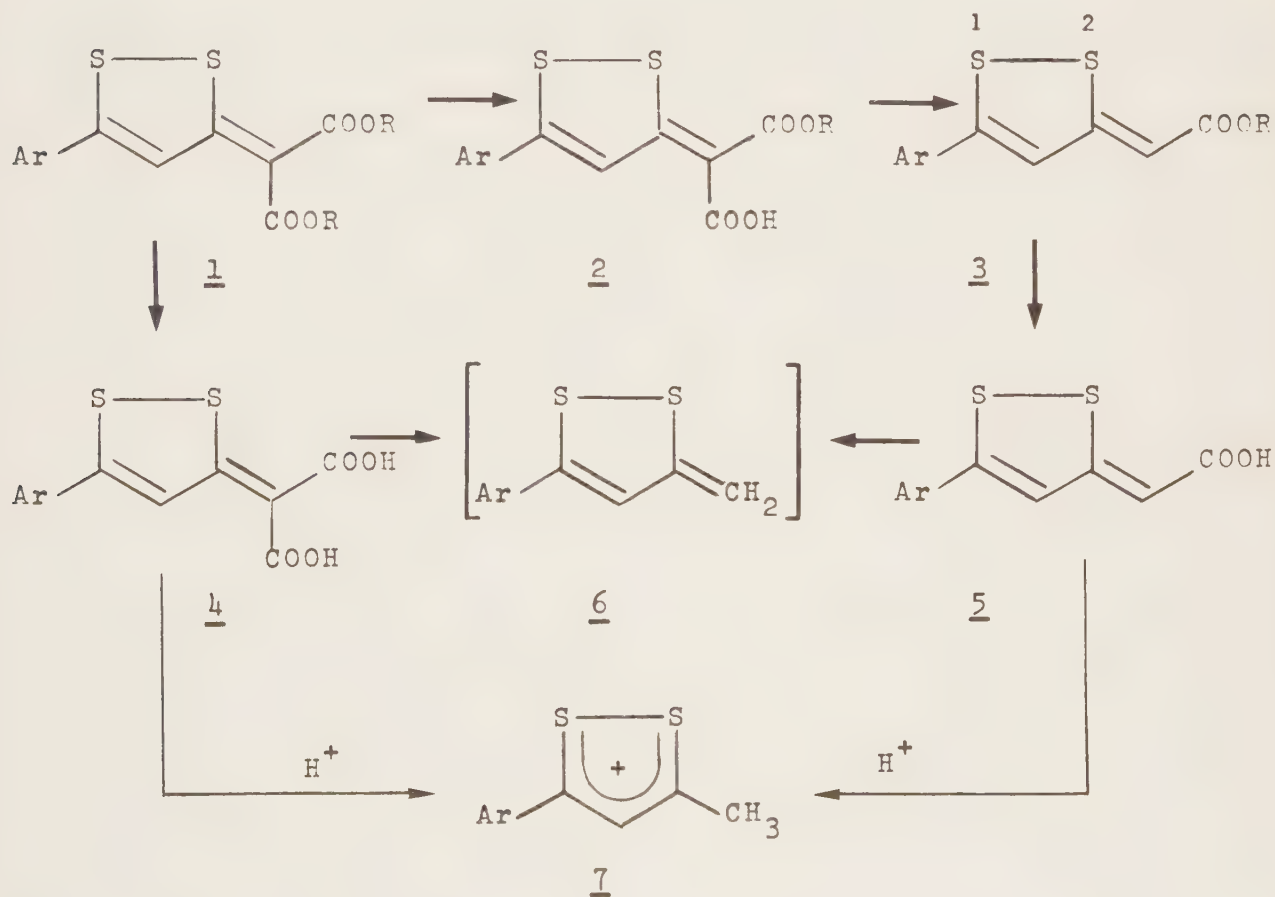
Spectre IR (KBr). $\nu_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull. Soc. chim., 1959, p. 1398; 1962, p. 2182, 2187, 2194.
- (²) P. RIOULT et J. VIALLE, Bull. Soc. chim., 1965, p. 3315 et 1968, p. 4477.
- (³) C. PORTAIL et J. VIALLE, Bull. Soc. chim., 1968, p. 3790.
- (⁴) R. MAYER et H. HARTMANN, Ber. 1964, 97, 1886.
- (⁵) G. LECOUSTUMER et Y. MOLLIER, C. R. Acad. Sci., 1968, 267, 1423.
- (⁶) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1969, p. 127.
- (⁷) F. CLESSE et H. QUINIOU, Bull. Soc. chim., 1969, p. 1940.
- (⁸) M. L. FILLEUX-BLANCHARD, H. DURAND, M. T. BERGEON, F. CLESSE, H. QUINIOU et G. J. MARTIN, J. Mol. structure, 1969, 3, 351.
- (⁹) M. SAQUET et A. THUILLIER, Bull. Soc. chim., 1967, p. 2841.
- (¹⁰) J. TAFEL et M. STERN, Ber., 1900, 33, 2224.
- (¹¹) H. ZIMMER, D. C. ARMBRUSTER et L. J. TRAUTH, J. Heterocyclic Chem., 1965, 2, 171.
- (¹²) F. KORTE et H. J. SCHULZE-STEINEN, Chem. Ber., 1962, 95, 2444.

CONCLUSIONS

Au Chapitre I, nous avons établi ou précisé les étapes successives de la dégradation des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques :

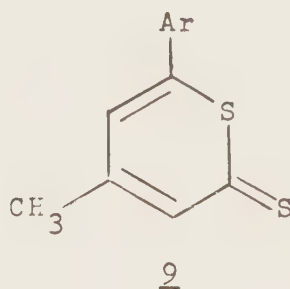


Nous avons pu justifier en nous appuyant sur les renseignements spectraux :



b) la structure 8 et la formulation 8' plus adéquate qui apparente ces composés aux trithiapentalènes dont ils sont π -isoélectroniques

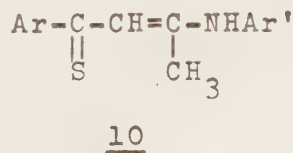
La démonstration chimique simple de la formule 8 nous semble liée à la possibilité d'obtenir les aryl-6 méthyl-4 thio-1 pyrannethiones-2 9 :



Les essais de synthèse de ces α -dithiopyrones ont jusqu'à présent échoué.

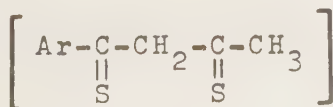
-o-

Au Chapitre II, nous décrivons pour la première fois les vinylogues de thioamides 10



obtenus :

a) par réaction d'amines sur les acides (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques ou acétiques 4 et 5 déjà cités ou sur les β -dithiones 11 (non isolées).



11

b) en traitant les vinylogues d'amides correspondants par le pentasulfure de phosphore.

Nous avons noté l'impossibilité d'obtenir les mêmes vinylogues de thioamides 10 :

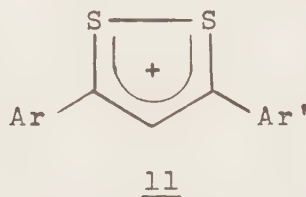
c) par réaction d'amines sur les cations aryl-5 méthyl-3 dithiole-1,2 ylium 7

d) en traitant les vinylogues d'amides correspondants par l'hydrogène sulfuré.

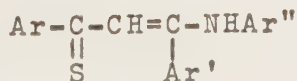
Les réactions a) et b) fournissent les vinylogues de thioamides concurremment avec les thiopyranylidène-thioacétophéno-nes 8. Les réactions c) et d) ne produisent que les composés 8

-o-

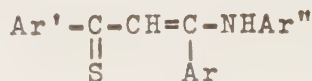
Au Chapitre III, nous relatons l'action des arylamines sur les cations diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium 11 :



La réaction fournit le plus souvent un seul vinylogue de thioamide 12 ou 13, parfois le couple de vinylogues isomères 12 et 13 :



12



13

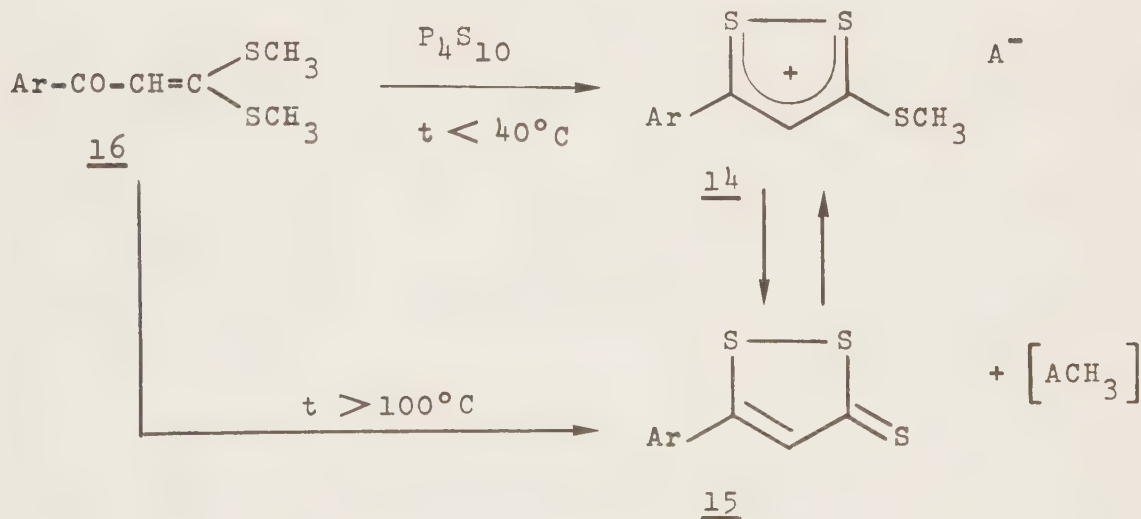
L'action du pentasulfure de phosphore sur les vinylogues d'amides résultant de synthèses univoques ne permet pas de préciser les structures 12 et 13 obtenues : ces sulfurations produisent en effet des cations dithiolylium en équilibre avec les

vinyllogues de thioamides. Ces réactions libérant une certaine quantité d'amine nous ramènent aux conditions réactionnelles ci-dessus.

Les structures des vinyllogues de thioamides des Chapitres II et III ont finalement été déduites de leurs spectres de RMN.

-o-

Les sels d'aryl-5 méthyl-3 dithiole-1,2 ylium 14 avaient été obtenus jusqu'ici par réaction d'halogénure ou de sulfate de méthyle sur des dithiole-1,2 thiones-3 préalablement formées (15 $\longrightarrow$ 14) :



Au Chapitre IV, en greffant le cycle dithiolique sur les enchaînements connus de dithioesters β -cétoniques (ou de leurs dérivés 16), nous avons pu apporter la première confirmation directe de la structure des sels 14.

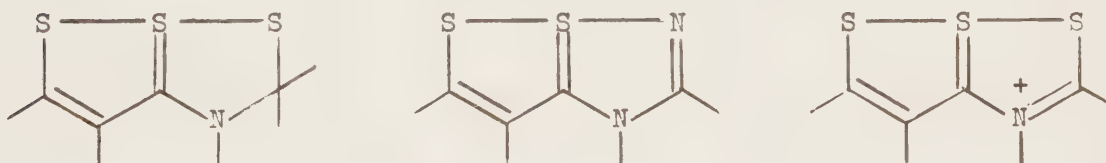
Nous avons montré aussi que la réaction 16 $\longrightarrow$ 15, décrite antérieurement, emprunte le stade intermédiaire 14. L'issue de la réaction dépend de la température. Les réactions effectuées dans le sulfure de carbone fournissent à peu près exclusivement 14, les réactions effectuées dans le toluène ou le xylène à peu près exclusivement 15. Avec des solvants bouillant à des températures intermédiaires (benzène par exemple), on obtient à la fois 14 et 15.

On peut aussi ajouter en conclusion aux Chapitres III et IV, que l'action du pentasulfure de phosphore sur les β -dicétones et sur les dithioesters β -cétoniques (ou leurs dérivés) nous paraît actuellement la meilleure méthode de préparation des sels de diaryl-3,5 dithiolylium et des sels d'aryl-5 alkylthio-3 dithiolylium respectivement.

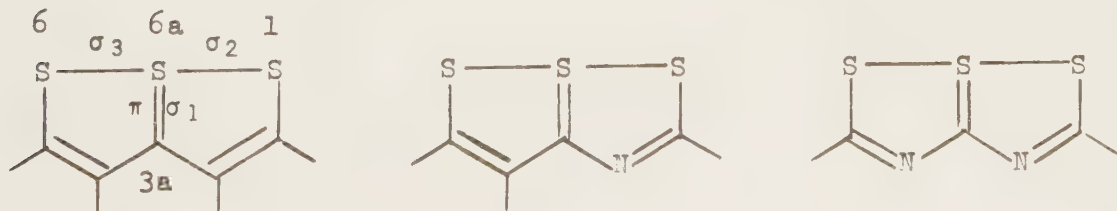
Si l'on souhaite préparer des quantités importantes de sels, il importe d'éviter l'emploi d'acide perchlorique, en lui substituant un hydracide par exemple (afin d'éviter des réactions explosives).

-o-

Au Chapitre V, l'utilisation des modes de cyclisation cités précédemment nous a permis d'accéder à des molécules contenant des motifs nouveaux :



Ces motifs sont apparentés aux structures suivantes dont les dernières n'ont été décrites que récemment :



L'écriture que nous avons adoptée comportant un soufre tétravalent laisse supposer pour cet atome de soufre l'existence de trois liaisons σ et d'une liaison π :

σ_1 entre $3p (S^{6a})$ et hybride $sp^2 (C^{3a})$

σ_2 entre hybride $pd (S^{6a})$ et $3p (S^1)$

σ_3 entre hybride $pd (S^{6a})$ et $3p (S^6)$

π entre $3pz (S^{6a})$ et $2p (C^{3a})$

En réalité ces représentations sont encore controversées : ces structures posent des problèmes théoriques de résonance intéressants.

METHODES DE MESURE

Points de fusion.

Ils ont été pris avec une micro-platine chauffante original KOFLER, microscope RCH (C. REICHERT).

Spectres IR.

Sauf indications contraires, les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM SP200; les mesures sont faites sur les substances dispersées dans le bromure de potassium.

Spectres de RMN.

Les spectres de RMN ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre VARIAN A-60 (chapitres I et II) ou VARIAN A-60-A (chapitres III, IV et V). Les échantillons étudiés sont dissous dans le deutérochloroforme, sauf mention spéciale. La position des signaux observés est donnée par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Lorsque les résultats concernent des séries de composés regroupés dans des tableaux, δ est multiplié par 10^6 et les couplages sont exprimés en hertz Hz. (s = singulet, s.e. = singulet élargi, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet).

Analyses.

Les microanalyses citées ont été effectuées par le SCM du CNRS de CAEN.

INDEX

C_7H_7NS	Méthylthio-5 trithia-1,6,6a ^{IV} aza-2a tétrahydro-2,2a,3,4 cyclopenta [c,d] pentalène thione-2 ou	
$C_8H_7ClO_4S_4$	Thioxo-3 dihydro-4,5 3H-dithiolo-1,2 [3,4-b] pyrrole carbodithioate-6 de méthyle	103, 114
$C_8H_8OS_3$	Perchlorate de méthylthio-3 thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 91
$C_8H_{10}ClNO_4S_5$	Hydroxy-3 thiényl-2':3 propène-2 dithioate de méthyle	77, 85, 88
	Perchlorate de diméthylthio-2,5 trithia-1,6,6a ^{IV} azonia-2a dihydro-3,4 cyclopenta [c,d] pentalène	103, 108, 112
$C_9H_6S_3$	Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	80, 87
$C_9H_{13}NOS_4$	[Bis(méthylthio) méthylène]-3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1 de méthyle	101, 102, 111
$C_{10}H_8BrClO_4S_3$	Perchlorate de p-bromophényl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 90
$C_{10}H_8Cl_2O_4S_3$	Perchlorate de p-chlorophényl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 90
$C_{10}H_9ClOS_2$	p-Chlorophényl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioate de méthyle	77, 85, 88
$C_{10}H_9ClO_4S_2$	Perchlorate de méthyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium	8, 17, 20, 21, 29, 32
$C_{10}H_9ClO_4S_3$	Perchlorate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 90
$C_{10}H_9ClO_5S_3$	Perchlorate de p-hydroxyphényl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 90
$C_{10}H_9IS_3$	Iodure de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium	80, 83, 87, 94
$C_{10}H_9NS_2$	N-phényl méthyl-5 dithiole-1,2 imine-3	82, 84, 93, 96, 97
$C_{10}H_{10}ClNO_4S_2$	Perchlorate de N-phényl méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3	82, 84, 93, 95
$C_{10}H_{10}OS$	Mercapto-3 phényl-1 butène-2 one-1	18, 21, 29
$C_{10}H_{10}OS_2$	Hydroxy-3 phényl-3 propène-2 dithioate de méthyle	77, 85, 88

... / ...

$C_{11}H_7ClO_4S_4$	Perchlorate de dithiényl-2':3,5 dithiole-1,2 ylium	46, 48, 61
$C_{11}H_8O_2S_2$	Acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétique	7, 9, 16
$C_{11}H_{10}O_2S_2$	Dithiényl-2':1,3 propanedione-1,3	47, 57
$C_{11}H_{11}BrOS_2$	p-Bromophényl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	78, 89
$C_{11}H_{11}ClO_4S_3$	Perchlorate d'éthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 90
$C_{11}H_{11}ClO_4S_3$	Perchlorate de méthylthio-3 p-tolyl-5 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 91
$C_{11}H_{11}ClO_5S_3$	Perchlorate d'o-anisyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 91
$C_{11}H_{11}ClO_5S_3$	Perchlorate de p-anisyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 91
$C_{11}H_{11}NOS_2$	N-p-anisyl méthyl-5 dithiole-1,2 imine-3	82, 84, 93, 96, 97
$C_{11}H_{11}NS$	Benzylidène-3 thiopyrrolidinone-2	110, 120
$C_{11}H_{11}NS_2$	N-phényl diméthyl-4,5 dithiole-1,2 imine-3	82, 84, 93, 96, 98
$C_{11}H_{11}NS_2$	N-p-tolyl méthyl-5 dithiole-1,2 imine-3	82, 84, 93, 96, 97
$C_{11}H_{12}ClNO_4S_2$	Perchlorate de N-phényl diméthyl-4,5 dithiole-1,2 iminium-3	82, 84, 93, 95
$C_{11}H_{12}ClNO_4S_2$	Perchlorate de N-p-tolyl méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3	82, 84, 93, 95
$C_{11}H_{12}ClNO_5S_2$	Perchlorate de N-p-anisyl méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3	82, 84, 93, 95
$C_{11}H_{12}OS_2$	Bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	78, 79, 80, 89
$C_{11}H_{12}OS_2$	Hydroxy-3 p-tolyl-3 propène-2 dithioate de méthyle	77, 85, 88
$C_{11}H_{12}O_2S_2$	o-Anisyl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioate de méthyle	77, 85, 88
$C_{11}H_{12}O_2S_2$	p-Anisyl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioate de méthyle	77, 85, 88
$C_{12}H_6O_4S_2Na_2$	(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de sodium	12
$C_{12}H_8O_4S_2$	Acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique	7, 12, 16, 21, 28
$C_{12}H_{13}NS_2$	N-phényl éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 imine-3	82, 84, 93, 96, 98
$C_{12}H_{14}ClNO_4S_2$	Perchlorate de N-phényl éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3 ..	82, 84, 93, 95
$C_{12}H_{14}OS_2$	Bis(méthylthio)-3,3 p-tolyl-1 propène-2 one-1	78, 89
$C_{12}H_{14}O_2S_2$	o-Anisyl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	78, 89
$C_{12}H_{14}O_2S_2$	p-Anisyl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	78, 89
$C_{13}H_8Cl_2O_4S_3$	Perchlorate de p-chlorophényl-3 thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylium ..	46, 48, 61

$C_{13}H_8OS$	Phényl-1 thiényl-2':3 propyne-2 one-1	49, 67, 71, 72
$C_{13}H_8OS$	Phényl-3 thiényl-2':1 propyne-2 one-1	49, 67, 71, 72
$C_{13}H_9ClO_2S$	p-Chlorophényl-1 thiényl-2':3 propanedione-1,3	47, 56
$C_{13}H_9ClO_4S_3$	Perchlorate de phényl-3 thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylium	46, 48, 61
$C_{13}H_{10}O_2S$	Phényl-1 thiényl-2':3 propanedione-1,3	47, 56
$C_{13}H_{10}O_5S_2$	Acide (o-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique	7, 13, 16, 21, 28
$C_{13}H_{10}O_5S_2$	Acide (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique	7, 13, 16, 21, 28
$C_{13}H_{12}ClNO_5S_3$	Perchlorate de benzoyl-6 méthylthio-3 dihydro-4,5 dithiole-1,2 [3,4-b] pyrrolium	103, 113
$C_{13}H_{12}N_2S_3$	Méthylthio-2 phényl-5 dithia-1,6aS ^{IV} diaza-4a,6 dihydro-3,4 cyclopenta [c,d] pentalène	104, 114
$C_{13}H_{12}N_2S_4$	N-phénylimino-3 dihydro-4,5 3H-dithiole-1,2 [3,4-b] pyrrole carbodithioate-6 de méthyle ou	
	N-phényl méthylthio-5 trithia-1,6,6aS ^{IV} aza-2a tétrahydro-2,2a,3,4 cyclopenta [c,d] pentalène imine-2	108, 117
$C_{13}H_{12}O_2S_2$	(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle	5, 12
$C_{13}H_{13}ClN_2O_4S_4$	Perchlorate de N-phényl méthylthio-5 trithia-1,6,6aS ^{IV} aza-2a tétrahydro-2,2a,3,4 cyclopenta [c,d] pentalène iminium-2	109, 119
$C_{13}H_{16}OS_2$	Bis(éthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	78, 89
$C_{13}H_{16}O_3$	p-(Tétrahydropyrannyl-2 oxy) acétophénone	78, 85
$C_{14}H_{10}O_2S$	p-Anisyl-1 thiényl-2':3 propyne-2 one-1	49, 67, 71, 72
$C_{14}H_{10}O_2S$	p-Anisyl-3 thiényl-2':1 propyne-2 one-1	49, 67, 71, 72
$C_{14}H_{11}ClO_5S_3$	Perchlorate de p-anisyl-3 thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylium	46, 48, 61
$C_{14}H_{12}O_3S$	p-Anisyl-1 thiényl-2':3 propanedione-1,3	47, 56
$C_{14}H_{14}N_2OS_4$	N-p-anisylimino-3 dihydro-4,5 3H-dithiole-1,2 [3,4-b] pyrrole carbodithioate-6 de méthyle ou	
	N-p-anisyl méthylthio-5 trithia-1,6,6aS ^{IV} aza-2a tétrahydro-2,2a,3,4 cyclopenta [c,d] pentalène imine-2	108, 117

C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S ₄	N-p-tolylimino-3 dihydro-4,5 3H-dithiolo-1,2 [3,4-b] pyrrole carbodithioate-6 de méthyle ou N-p-tolyl méthylthio-5 trithia-1,6,6a ^{IV} aza-2a tétrahydro-2,2a,3,4 cyclopenta [c,d] pentalène imine-2 108, 117 (p-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle 5, 12 Perchlorate de N-p-tolyl méthylthio-5 trithia-1,6,6a ^{IV} aza-2a tétrahydro-2,2a,3,4 cyclopenta [c,d] pentalène iminium-2 109, 119 Perchlorate de N-p-anisyl méthylthio-5 trithia-1,6,6a ^{IV} aza-2a tétrahydro-2,2a,3,4 cyclopenta [c,d] pentalène iminium-2 109, 119 Benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone-2 92, 112 p-Chlorophényl-1 phényl-3 propyne-2 one-1 49, 67, 71, 72 p-Chlorophényl-3 phényl-1 propyne-2 one-1 49, 67, 71, 72 Perchlorate de di-p-chlorophényl-3,5 dithiole-1,2 ylium 46, 48, 60 Perchlorate de p-nitrophényl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium 46, 48, 61 Di-p-chlorophényl-1,3 propanedione-1,3 47, 56 Perchlorate de p-chlorophényl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium 46, 48, 60 Bromure de diphényl-3,5 dithiole-1,2 ylium 47, 57 p-Chlorophényl-1 phényl-3 propanedione-1,3 47, 56 Perchlorate de diphényl-3,5 dithiole-1,2 ylium 46, 48, 60 p-Nitrophényl-1 phényl-3 propanedione-1,3 47, 56 N-phényl phényl-5 dithiole-1,2 imine-3 82, 84, 93, 96, 93 Perchlorate de N-phényl phényl-5 dithiole-1,2 iminium-3 82, 84, 93, 95 Diphényl-1,3 propanedione-1,3 47, 56 Perchlorate de (méthoxy-4 naphthyl-1)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 76, 81, 86, 91 Perchlorate de p-anisyl-3 p-chlorophényl-5 dithiole-1,2 ylium .. 46, 48, 60 p-Anisyl-1 phényl-3 propyne-2 one-1 49, 67, 71, 72 p-Anisyl-3 phényl-1 propyne-2 one-1 49, 67, 71, 72 /	
C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S ₂		
C ₁₄ H ₁₅ ClN ₂ O ₄ S ₄		
C ₁₄ H ₁₅ ClN ₂ O ₅ S ₄		
C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ S ₂		
C ₁₅ H ₉ ClO		
C ₁₅ H ₉ ClO		
C ₁₅ H ₉ Cl ₃ O ₄ S ₂		
C ₁₅ H ₁₀ ClNO ₆ S ₂		
C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ O ₂		
C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ O ₄ S ₂		
C ₁₅ H ₁₁ BrS ₂		
C ₁₅ H ₁₁ ClO ₂		
C ₁₅ H ₁₁ ClO ₄ S ₂		
C ₁₅ H ₁₁ NO ₄		
C ₁₅ H ₁₁ NS ₂		
C ₁₅ H ₁₂ ClNO ₄ S ₂		
C ₁₅ H ₁₂ O ₂		
C ₁₅ H ₁₃ ClO ₅ S ₃		
C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ O ₅ S ₂		
C ₁₆ H ₁₂ O ₂		
C ₁₆ H ₁₂ O ₂		

C ₁₆ H ₁₃ ClO ₃	p-Anisyl-1 p-chlorophényl-3 propanedione-1,3	47, 56
C ₁₆ H ₁₃ ClO ₄ S ₃	Perchlorate de benzylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium	76, 81, 86, 90
C ₁₆ H ₁₃ ClO ₅ S ₂	Perchlorate de p-anisyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium	46, 48, 50, 60
C ₁₆ H ₁₃ NOS ₂	N-o-anisyl phényl-5 dithiole-1,2 imine-3	82, 84, 93, 96, 98
C ₁₆ H ₁₃ NS ₂	N-o-tolyl phényl-5 dithiole-1,2 imine-3	82, 84, 93, 95, 98
C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₄ S ₂	Perchlorate de N-o-tolyl phényl-5 dithiole-1,2 iminium-3	82, 84, 93, 95
C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₅ S ₂	Perchlorate de N-o-anisyl phényl-5 dithiole-1,2 iminium-3	82, 84, 93, 95
C ₁₆ H ₁₄ ClNS	p-Chlorophényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	51, 59
C ₁₆ H ₁₄ O ₃	p-Anisyl-1 phényl-3 propanedione-1,3	47, 56
C ₁₆ H ₁₅ NO	Anilino-3 phényl-1 butène-2 one-1	18, 21, 30, 38
C ₁₆ H ₁₅ NS	Anilino-3 phényl-1 butène-2 thione-1	17, 20, 21, 27, 33
C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S ₂	(Méthoxy-4 naphtyl-1)-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1	78, 89
C ₁₆ H ₁₆ O ₄ S ₂	(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle	5, 12
C ₁₆ H ₂₀ O ₃ S ₂	Bis(méthylthio)-3,3 [p-(tétrahydroxypyran-1,2 oxy) phényl]-1 propène-2 one-1	78, 89
C ₁₇ H ₁₅ ClO ₆ S ₂	Perchlorate de di-p-anisyl-3,5 dithiole-1,2 ylium	46, 48, 61
C ₁₇ H ₁₆ O ₄	Di-p-anisyl-1,3 propanedione-1,3	47, 56
C ₁₇ H ₁₇ NO	Phényl-1 o-toluidino-3 butène-2 one-1	18, 21, 30, 38
C ₁₇ H ₁₇ NO	Phényl-1 p-toluidino-3 butène-2 one-1	18, 21, 30, 38
C ₁₇ H ₁₇ NOS	Anilino-3 p-anisyl-1 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 34
C ₁₇ H ₁₇ NOS	m-Anisidino-3 phényl-1 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 33
C ₁₇ H ₁₇ NOS	p-Anisidino-3 phényl-1 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 33
C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	Anilino-3 p-anisyl-1 butène-2 one-1	18, 30, 39
C ₁₇ H ₁₇ NS	Phényl-1 o-toluidino-3 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 33
C ₁₇ H ₁₇ NS	Phényl-1 m-toluidino-3 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 33
C ₁₇ H ₁₇ NS	Phényl-1 p-toluidino-3 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 33
C ₁₇ H ₁₈ O ₅ S ₂	(o-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle ...	5, 12
C ₁₇ H ₁₈ O ₅ S ₂	(p-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle ...	5, 12

$C_{18}H_{14}ClNO_5S_2$	Perchlorate de benzoyl-6 phényl-3 dihydro-4,5 dithiolo-1,2 [3,4-b] pyrrolium	110, 121
$C_{18}H_{15}NS_3$	Dithiényl-2':1,3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	53, 58, 62
$C_{18}H_{19}NOS$	o-Anisyl-1 p-toluidino-3 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 34
$C_{18}H_{19}NOS$	p-Anisyl-1 o-toluidino-3 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 34
$C_{18}H_{19}NOS$	p-Anisyl-1 m-toluidino-3 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 34
$C_{18}H_{19}NOS$	p-Anisyl-1 p-toluidino-3 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 34
$C_{18}H_{19}NO_2$	o-Anisyl-1 p-toluidino-3 butène-2 one-1	18, 30, 38
$C_{18}H_{19}NO_2$	p-Anisyl-1 o-toluidino-3 butène-2 one-1	18, 30, 39
$C_{18}H_{19}NO_2$	p-Anisyl-1 m-toluidino-3 butène-2 one-1	18, 30, 39
$C_{18}H_{19}NO_2$	p-Anisyl-1 p-toluidino-3 butène-2 one-1	18, 30, 39
$C_{18}H_{19}NO_2S$	o-Anisidino-3 o-anisyl-1 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 34
$C_{18}H_{19}NO_2S$	p-Anisidino-3 p-anisyl-1 butène-2 thione-1	17, 20, 27, 34
$C_{18}H_{19}NO_3$	o-Anisyl-1 p-anisidino-3 butène-2 one-1	20, 30, 38
$C_{19}H_{18}N_2OS_2$	Anilino-2 benzoyl-1 Δ2-pyrroline carbodithioate-3 de méthyle ...	107, 115
$C_{20}H_{16}ClNS_2$	p-Chlorophényl-3 thiényl-2':1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 ..	53, 58, 63
$C_{20}H_{16}S_2$	α-(Phényl-6 méthyl-4 thio-1 pyrannylidène-2) thioacétophénone ..	8, 9, 11, 13, 14, 17, 19, 21, 28
$C_{20}H_{17}NOS$	Phényl-1 thiényl-2':3 p-toluidino-3 propène-2 one-1	49, 67, 73
$C_{20}H_{17}NOS$	Phényl-3 thiényl-2':1 p-toluidino-3 propène-2 one-1	49, 67, 73
$C_{20}H_{17}NS_2$	Phényl-3 thiényl-2':1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	50, 53, 58, 63
$C_{20}H_{20}N_2OS_2$	p-Toluidino-2 benzoyl-1 Δ2-pyrroline carbodithioate-3 de méthyle	107, 115
$C_{20}H_{20}N_2O_2S_2$	p-Anisidino-2 benzoyl-1 Δ2-pyrroline carbodithioate-3 de méthyle	107, 115
$C_{21}H_{17}NS$	Anilino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1	53, 58, 62
$C_{21}H_{19}NOS_2$	p-Anisyl-3 thiényl-2':1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	50, 53, 58, 63
$C_{21}H_{19}NO_2S$	p-Anisyl-1 thiényl-2':3 p-toluidino-3 propène-2 one-1	49, 67, 73
$C_{21}H_{19}NO_2S$	p-Anisyl-3 thiényl-2':1 p-toluidino-3 propène-2 one-1	49, 67, 73

$C_{22}H_{17}Cl_2NS$	Di-p-chlorophényl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	53, 58, 62
$C_{22}H_{18}ClNO$	p-Chlorophényl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 one-1	49, 67, 73
$C_{22}H_{18}ClNO$	p-Chlorophényl-3 phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 one-1	49, 67, 73
$C_{22}H_{18}ClNS$	p-Chlorophényl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	50, 53, 58, 63
$C_{22}H_{18}N_2O_2S$	p-Nitrophényl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	53, 58, 63
$C_{22}H_{19}NOS$	o-Anisidino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1	53, 58, 62
$C_{22}H_{19}NOS$	m-Anisidino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1	53, 58, 62
$C_{22}H_{19}NOS$	p-Anisidino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1	53, 58, 62
$C_{22}H_{19}NS$	Diphényl-1,3 m-toluidino-3 propène-2 thione-1	53, 58, 62
$C_{22}H_{19}NS$	Diphényl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	53, 58, 62
$C_{22}H_{20}O_2S_2$	α -(o-Méthoxyphényl-6 méthyl-4 thio-1 pyrannylidène-2)	53, 58, 62
	o-méthoxythioacétophénone	8, 9, 11, 13, 14, 17, 19, 21, 28
$C_{22}H_{20}O_2S_2$	α -(p-Méthoxyphényl-6 méthyl-4 thio-1 pyrannylidène-2)	8, 9, 11, 13, 14
	p-méthoxythioacétophénone	17, 19, 21, 28
$C_{23}H_{20}ClNOS$	p-Anisyl-1 p-chlorophényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 ...	53, 58, 63
$C_{23}H_{20}ClNOS$	p-Anisyl-3 p-chlorophényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1 ...	53, 58, 63
$C_{23}H_{20}OS_2$	Bis(benzylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1	78, 89
$C_{23}H_{21}NOS$	p-Anisyl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	50, 53, 58, 63, 68
$C_{23}H_{21}NOS$	p-Anisyl-1 phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	50, 53, 58, 63, 68
$C_{23}H_{21}NO_2$	p-Anisyl-1 phényl-3 p-toluidino-3 propène-2 one-1	49, 67, 73
$C_{23}H_{21}NO_2$	p-Anisyl-3 phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 one-1	49, 67, 73
$C_{24}H_{23}NO_2S$	Di-p-anisyl-1,3 p-toluidino-3 propène-2 thione-1	53, 58, 62
$C_{27}H_{22}N_2$	N-phényl phénylimino-3 diphényl-1,3 propénamine	54, 69
$C_{27}H_{24}N_2S$	N-p-tolyl p-tolylimino-3 phényl-3 thiényl-2':1 propénamine	54, 69
$C_{30}H_{28}N_2O$	N-p-tolyl p-tolylimino-3 p-méthoxyphényl-3 phényl-1 propénamine	54, 69.

VU

Les Présidents du Jury,

N. LOZAC'H et H. QUINIOU

VU et PERMIS D'IMPRIMER

Nantes le,

Le Doyen,

